



# **Irradiation aux ions des carbures ZrC et TiC. Effets des pertes d'énergie électronique et nucléaire.**

Stéphanie Pellegrino

## **► To cite this version:**

Stéphanie Pellegrino. Irradiation aux ions des carbures ZrC et TiC. Effets des pertes d'énergie électronique et nucléaire.. Physique Nucléaire Expérimentale [nucl-ex]. Université Paris Saclay (COMUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLS018 . tel-01259253

**HAL Id: tel-01259253**

**<https://theses.hal.science/tel-01259253>**

Submitted on 20 Jan 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT: 2015SACLS018

THESE DE DOCTORAT  
DE  
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY  
PREPAREE A  
L'UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE N°576  
Particules, Hadrons, Énergie, Noyau, Instrumentation, Imagerie, Cosmos et  
Simulation  
Spécialité de doctorat : Énergie nucléaire

Par

**Mme Stéphanie Pellegrino**

Irradiation aux ions des carbures ZrC et TiC.  
Effets des pertes d'énergie électronique et nucléaire

**Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 1 octobre 2015 :**

**Composition du Jury :**

Frédérico Garrido, Professeur, Université Paris-Sud, Orsay, Président du jury  
Nathalie Moncoffre, Directrice de Recherche CNRS, Lyon, Rapporteur  
Guy Terwagne, Professeur, Université de Namur, Belgique, Rapporteur  
Jacek Jagielski, Professeur, Université de Varsovie (Pologne), Examineur  
Sandrine Miro, Chercheur CEA, DEN-SRMP, Examineur  
Lionel Thomé, Directeur de Recherche CNRS, Orsay, Directeur de thèse  
Patrick Trocellier, Chercheur CEA, DEN-SRMP, Invité



**Titre :** Irradiation aux ions des carbures ZrC et TiC. Effets des pertes d'énergie électronique et nucléaire.

**Mots clés :** irradiation, carbure, céramique, TiC, ZrC

Cette étude est orientée sur les céramiques réfractaires des métaux de transition, comme le carbure de titane et de zirconium, envisagées pour leurs caractéristiques de résistance en conditions extrêmes. Ces céramiques seraient soumises à différentes sources d'irradiation (les neutrons, les produits de fission, les désintégrations alpha) dans les futurs réacteurs de génération IV haute température et réacteurs (RHT) à neutrons rapides refroidis au gaz (RNR-G). Les rayonnements rencontrés en réacteur peuvent être simulés par des irradiations externes à l'aide d'accélérateurs de particules, en utilisant des ions variés dans une large gamme d'énergie. Ces instruments permettent de reproduire en conditions contrôlées l'endommagement subi par les matériaux de structure nucléaire.

Cette étude est orientée sur les céramiques réfractaires des métaux de transition, comme le carbure de titane et de zirconium, envisagées pour leurs caractéristiques de résistance en conditions extrêmes. Ces céramiques seraient soumises à différentes sources d'irradiation (les neutrons, les produits de fission, les désintégrations alpha) dans les futurs réacteurs de génération IV haute température et réacteurs (RHT) à neutrons rapides refroidis au gaz (RNR-G). Les rayonnements rencontrés en réacteur peuvent être simulés par des irradiations externes à l'aide d'accélérateurs de particules, en utilisant des ions variés dans une large gamme d'énergie. Ces instruments permettent de reproduire en conditions contrôlées l'endommagement subi par les matériaux de structure nucléaire.

**Title:** Ion irradiation of carbides ZrC and TiC. Effects of electronic and nuclear energy losses.

**Keywords :** irradiation, carbide, ceramic, TiC, ZrC

This study is focused on the ceramic refractory transition metals, such as titanium carbide and zirconium envisaged to their strength characteristics under extreme conditions. These ceramics are subject to various sources of radiation (neutrons, fission products, the alpha decays) in future generation reactors IV high temperature reactor and gas cooled reactor. Radiation encountered in the reactor can be simulated by external irradiation with particle accelerators, using various ions in a wide energy range. These instruments can reproduce in controlled conditions damage suffered by structural nuclear materials.

This study is focused on the ceramic refractory transition metals, such as titanium carbide and zirconium envisaged to their strength characteristics under extreme conditions. These ceramics are subject to various sources of radiation (neutrons, fission products, the alpha decays) in future generation reactors IV high temperature reactor and gas cooled reactor. Radiation encountered in the reactor can be simulated by external irradiation with particle accelerators, using various ions in a wide energy range. These instruments can reproduce in controlled conditions damage suffered by structural nuclear materials.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>1 Contexte de l'étude</b>	<b>11</b>
1.1 L'énergie nucléaire . . . . .	11
1.1.1 Réacteurs de fission de génération IV . . . . .	11
1.1.2 Réacteurs de Fusion . . . . .	12
1.1.3 Intérêt des carbures des métaux de transition dans le nucléaire . .	14
1.2 Irradiation des matériaux . . . . .	18
1.2.1 Processus d'interaction ion-matière et ralentissement . . . . .	18
1.2.2 Pouvoir d'arrêt nucléaire . . . . .	21
1.2.3 Pouvoir d'arrêt électronique . . . . .	33
1.2.4 Les modèles d'endommagement . . . . .	38
1.2.5 Multi-Step Damage Accumulation . . . . .	42
<b>2 Les carbures de zirconium et de titane</b>	<b>45</b>
2.1 Propriétés des carbures . . . . .	45
2.1.1 Structure cristallographique . . . . .	45
2.1.2 Liaison chimique et structure électronique . . . . .	48
2.1.3 Propriétés thermiques et mécaniques . . . . .	50
2.2 Etat de l'art sur le comportement des carbures sous irradiation . . . . .	51
2.2.1 TiC . . . . .	51
2.2.2 ZrC . . . . .	52
<b>3 Démarche expérimentale</b>	<b>55</b>
3.1 Echantillons utilisés . . . . .	55
3.1.1 Techniques de synthèse des monocristaux : Fusion de Zone ou Floating Zone . . . . .	55

3.1.2	Technique de synthèse de polycristaux : Frittage des poudres par Compression Isostatique à Chaud CIC et SPS Spark Plasma Sintering . . . . .	57
3.1.3	Lames réalisées par Focused Ion Beam : FIB . . . . .	59
3.2	Configurations des irradiations et méthodes d'analyse utilisées . . . . .	61
3.2.1	Les irradiations à basse énergie : JANNuS Orsay et Saclay . . . . .	61
3.2.2	Les irradiations à haute énergie : GANIL . . . . .	64
3.2.3	Simulations SRIM . . . . .	64
3.3	Méthodes de caractérisation élémentaire et structurale utilisées . . . . .	68
3.3.1	Rétrodiffusion de Rutherford . . . . .	70
3.3.2	Diffraction des rayons X . . . . .	80
3.3.3	Microspectroscopie Raman . . . . .	87
3.3.4	Microscopie électronique en transmission : MET . . . . .	95
3.4	Caractérisation mécanique . . . . .	101
3.4.1	Nanoindentation . . . . .	101
<b>4</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>105</b>
4.1	Basse énergie : ions $\text{Au}^+$ de 1,2 MeV . . . . .	106
4.1.1	SiC . . . . .	106
4.1.2	TiC . . . . .	115
4.1.3	ZrC . . . . .	134
4.2	Irradiations aux hautes énergies de TiC et ZrC . . . . .	154
4.2.1	$\text{Pb}^{53+}$ de 900 MeV . . . . .	154
4.2.2	$\text{Xe}^{23+}$ de 91 MeV . . . . .	155
4.2.3	Effets de synergie . . . . .	156
<b>5</b>	<b>Discussion générale</b>	<b>161</b>
5.1	Comparaison des trois carbures monocristallins TiC, ZrC versus SiC . . .	161
5.2	Modélisation de l'évolution de la concentration d'amas de défauts dans ZrC167	
5.2.1	Méthodologie et paramètres de CRESCENDO . . . . .	170
5.2.2	Résultats des simulations . . . . .	174
5.2.3	Discussion des résultats . . . . .	177
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>183</b>
	<b>Annexes</b>	<b>188</b>

## Remerciements

Après une embauche en tant que technicienne supérieure le 2 décembre 1996 au sein du CEA à l'INSTN, tout juste sortie de l'IUT de mesures physiques d'Orsay (option MCPC : matériaux et contrôles physico-chimique), j'ai eu l'immense bonheur de commencer ma carrière auprès d'Alain de CHATEAU-THIERRY (mon mentor, ma référence), Philippe TROUSLARD (ingénieur comme on n'en fait plus) et Jean-Pierre FRONTIER (mon prédécesseur que j'ai remplacé lors de son départ en retraite, plus humain ça n'existe pas!). J'ai été embauchée pour la conduite ainsi que la maintenance de l'accélérateur Van de Graaff nommé Yvette et la "participation" aux enseignements et travaux pratiques (qui ont fini par m'envahir totalement!). Sous leurs conseils, j'ai continué mes études en cours du soir au Conservatoire National des Arts et Métiers jusqu'en 2004, année d'obtention et de soutenance de mon mémoire CNAM pour le titre d'Ingénieur en sciences et techniques nucléaires. En 2007, nous avons effectué un déménagement de l'accélérateur Van de Graaff de l'INSTN afin de rejoindre la plateforme JANNuS (Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le Nuclaire et la Simulation). Après plusieurs années de travail en tant qu'ingénieur de recherche sur l'accélérateur Yvette au sein de JANNuS, en janvier 2011, un beau matin d'hiver je décidais de me lancer dans l'aventure "passer enfin ma thèse de doctorat" en physique. Je dois la possibilité de réalisation de cette thèse à M. Laurent TURPIN, directeur de l'INSTN de l'époque, François WILLAIME responsable du SRMP (DEN) et Lucile BECK, responsable du laboratoire JANNUS. Pendant ces années, j'ai eu la chance de travailler avec plusieurs personnes remarquables que je souhaite gratifier ici. Je voudrais tout d'abord remercier mes directeurs de thèse Lionel THOMÉ et Patrick TROCELLIER qui m'ont accompagnée tout au long de ces quelques années. Ils ont toujours été là pour me conseiller, m'épauler et me faire partager leur savoir, tout en me laissant une part d'autonomie, que j'ai appréciée grandement et qui traduisait une certaine confiance en moi dont j'avais besoin. Je suis également très reconnaissante envers Sandrine MIRO qui m'a toujours conseillée, et accompagnée tout au long de ma thèse notamment pour les expériences de Spectrométrie Raman. Je remercie également Aurélien DEBELLE et Gaël SATTONNAY qui ont effectué avec moi les expériences en Diffraction des rayons X sur monocristaux et polycristaux, respectivement ainsi que pour les nombreuses discussions quant aux résultats obtenus. Je tiens également à saluer le travail de Jacek JAGIELSKY et son équipe ainsi que celui de Jean-Paul CROCOMBETTE pour son aide concernant les logiciels de simulation que j'ai utilisés dans cette thèse. Sans leur savoir-faire à tous et leurs excellentes

suggestions, cette thèse aurait sans doute manqué de saveur. Un grand merci à Daniel BRIMBAL pour son investissement, il a pris du temps pour me former en microscopie électronique en transmission (MET) et pour réaliser un échantillon FIB au SRMA. Il a toujours été présent pour répondre à mes questions et a toujours été disponible lors des expériences. Mes remerciements vont également à David TROADEC du CNRS à LILLE pour la réalisation rapide des échantillons FIB. Un énorme remerciement aux équipes JANNuS d'Orsay et de Saclay, avec une mention particulière pour Cyril BACHELET d'Orsay, Eric BORDAS, Frédéric LEPRETRE, Hervé MARTIN et Yves SERRUYS de Saclay pour la réalisation des irradiations sur les deux plateformes. Je remercie également la directrice du laboratoire JANNuS, Lucile BECK, et François WILLAIME chef de service du SRMP qui m'ont accueillie et permis, non seulement de réaliser ma thèse au sein du laboratoire, mais aussi de participer aux recherches et de partir en conférence internationale afin de présenter mes travaux. Ce dernier aspect m'a vraiment épanouie et beaucoup intéressée par le partage que cela induit et les éventuelles collaborations auxquelles cela peut aboutir. Pendant toutes ces années le travail sur JANNuS (Saclay et Orsay) s'est déroulé dans une excellente ambiance, dans la bonne humeur et toujours avec beaucoup d'humour. Un remerciement tout particulier à Sylvain VAUBAILLON, qui, par son investissement sur l'accélérateur Van de Graaff, m'a délestée de toutes les expériences en analyse par faisceau d'ions. J'ai pu ainsi me dégager du temps pour me consacrer uniquement à ma thèse, mes cours et mes travaux pratiques à l'INSTN dont j'ai gardé l'intégralité. Un grand merci aussi à Laurent PROVILLE pour sa patience dans mon apprentissage de la rédaction de ma thèse en LaTeX et son soutien permanent à mes côtés. Je ne peux pas omettre de remercier mes parents, mes trois enfants et mes amis qui ont été un soutien moral mais aussi logistique tout au long de cette thèse et dans ma vie en général.

# Introduction

Une des problématiques majeures à venir pour notre planète est de pouvoir subvenir aux besoins énergétiques grandissants avec l'avènement des pays émergents comme l'Inde et la Chine qui souhaitent accéder, eux aussi, au confort que propose le 21<sup>ème</sup> siècle en terme de technologie et d'énergie. En effet, l'électricité notamment devrait être disponible pour tous. Le nombre de centrales thermiques qu'installent la Chine, l'Inde, les Etats-Unis et même l'Allemagne est en augmentation. Certes la problématique des déchets nucléaires ne se posent pas, en revanche la problématique de l'évolution du climat devient inquiétante car ce type de centrales génère beaucoup de gaz à effet de serre. Malgré tous les dispositifs mis en place pour limiter le rejet des gaz polluants, cette technologie de production d'électricité à partir du charbon reste la principale source d'émission de gaz à effet de serre au monde. Plusieurs méthodes de capture du dioxyde de carbone sont développées mais toutes ces techniques ont le désavantage de consommer beaucoup d'énergie et donc de faire chuter le rendement net d'une dizaine de points. En France, le charbon n'est plus extrait des mines. Du charbon d'importation reste utilisé pour la production d'électricité d'origine thermique en période de pointe. En 2011, avec 13,4 TWh, il a représenté environ 2,5% de l'électricité produite en France. La figure 1 est assez parlante et permet de voir une réalité en face, "se passer du nucléaire" au moment où la demande ne cesse de croître paraît improbable.

La part du nucléaire dans la production d'électricité en 2014 en France était de 77% avec aucune émission de CO<sub>2</sub>, tandis que le thermique à combustible fossile représentait 5% de la production avec 19 Millions de tonnes d'équivalent CO<sub>2</sub> émis [1]. La France produit également de l'électricité pour l'exportation, et la vend notamment à ceux qui ont décidé d'arrêter le nucléaire dans leur propre pays. On assiste en effet à un réchauffement de l'atmosphère, une montée et acidification des océans. Les rapports du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) dressent un tableau sombre de l'évolution de notre climat. Après une hausse de 0,85°C en moyenne entre 1880 et 2012, l'augmentation des températures moyennes à la surface de la planète

Énergie produite	TWh	Variation 2014/2013	Part de la production
Production nette	540,6	-1,8%	100%
Nucléaire	415,9	3,0%	77,0%
Thermique à combustible fossile	27,0	-39,6%	5,0%
dont charbon	8,3	-58,2%	1,5%
fioul	4,4	-10,5%	0,8%
gaz	14,3	-28,2%	2,7%
Hydraulique	68,2	-9,7%	12,6%
Eolien	17,0	+6,7%	3,1%
Photovoltaïque	5,9	+27,2%	1,1%
Autres Sources d'énergie	6,6	+6,7%	1,2%
dont renouvelable	5,1	+8,4%	0,9%

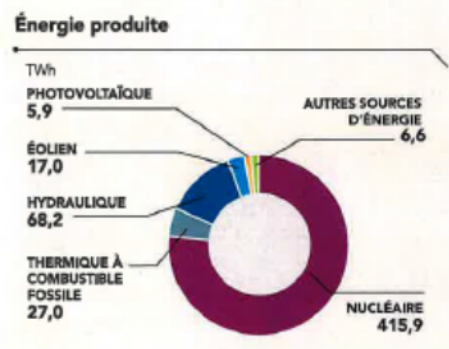


FIGURE 1 – En haut : le bilan électrique français de 2014. En bas : les énergies produites en France en 2014 [1].

pourrait atteindre 4,8°C à l'horizon 2100 par rapport à la période 1986-2005, dans le scénario le plus pessimiste, c'est-à-dire si les émissions de gaz à effet continuent à leur rythme actuel (entre 0,3°C et 3,1°C pour les autres scénarios). Le niveau des océans en 2100 par rapport à la période 1986-2005 pourrait s'élever de quasiment un mètre, dans le scénario le plus pessimiste. Selon le dernier rapport du GIEC, les océans se sont élevés de 19 cm depuis la fin du 19<sup>ème</sup> siècle. Moins 70% c'est la réduction nécessaire des émissions mondiales de gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub> mais aussi méthane et protoxyde d'azote) en 2050 par rapport à leur niveau de 2010 pour maintenir la hausse moyenne des températures en dessous de 2°C, selon le dernier rapport. Mais « depuis 2010, les émissions augmentent plus vite encore que dans les décennies précédentes », a déploré Rajendra Pachauri, le président du GIEC. La concentration de ces gaz atteint désormais « des niveaux sans précédent depuis au moins 800 000 ans ». Le protocole de Kyoto, accord juridiquement contraignant signé en 1997 mais entré en vigueur en 2005 seulement, en raison de ratifications tardives (les Etats-Unis refusant toujours de le ratifier),

prévoyait une réduction de 5% des gaz à effet de serre en 2012 par rapport au niveau de 1990. Si l'objectif est loin d'être atteint au niveau mondial (34% d'augmentation), il a en revanche été rempli par l'UE, qui avait diminué de 18% ses émissions à ce moment-là. De plus, il faut noter l'inertie du changement climatique qui est considérable, de l'ordre de plusieurs siècles, et elle est due aux émissions de CO<sub>2</sub> passées, actuelles et futures. Certes il ne faut pas négliger les recherches et les avancées sur les énergies renouvelables mais le nucléaire compense très souvent les déficits, sur l'hydraulique notamment. Le statut de la France est passé d'importateur de l'électricité à exportateur, son solde d'exportation de l'électricité a doublé entre 2009 et 2011. Alors comment ne pas poursuivre les recherches sur le nucléaire ? Afin de le rendre encore plus sûr et avec le moins de déchets radioactifs possible ? Pour cela il faut pallier le vieillissement du parc nucléaire en développant de nouveaux réacteurs comme l'EPR<sup>TM 1</sup> de troisième génération, réacteur utilisant la technologie des REP<sup>2</sup> mais améliorée avec un renforcement de la sûreté, augmentation de la puissance électrique (1600 MWe). Les membres du forum "Génération IV" ont sélectionné six concepts de réacteurs nucléaires :

- Les Réacteurs à Neutrons Rapides à caloporteur Gaz (RNR-G ou GFR en anglais),
- Les Réacteurs à Neutrons Rapides à caloporteur Sodium (RNR-Na ou SFR en anglais),
- Les Réacteurs à Neutrons Rapides à caloporteur Plomb (RNR-Pb ou LFR en anglais),
- Les Réacteurs à sels fondus,
- Les Réacteurs supercritiques refroidis à l'eau,
- Les Réacteurs à très haute température.

En France, la stratégie s'est orientée vers les RNR-G et les RNR-Na dont le prototype sera expliqué dans le chapitre suivant. Suite au forum Génération IV en 2000, 10 nations ont défini, dans le cadre d'une coopération internationale, un programme de recherches visant à proposer vers 2040 la mise en fonctionnement d'une nouvelle génération de réacteurs nucléaires innovants associés à des solutions de type "développement durable" aux problèmes cruciaux de l'énergie que l'on voit actuellement se dessiner. C'est ce qui a motivé la création, en 2007, au sein du programme interdisciplinaire PACEN<sup>3</sup>, suite de PACE, d'un nouveau GNR, MATINEX pour MATériaux INnovants en conditions

---

1. European Pressurized Reactor

2. Réacteurs à Eau Pressurisée

3. Programme sur l'Aval du Cycle et la production d'Energie Nucléaire



EXtrêmes, se situant dans le prolongement du GDR NOMADE, et s'adressant à une communauté très voisine. L'achat des matériaux (monocristaux de ZrC et TiC) a été en partie financé par le GNR MATINEX. Après 4 années de fonctionnement, le GNR a été renouvelé pour la période 2011-2014. Les thématiques développées sont inscrites dans le cadre des recherches sur les matériaux céramiques pour le combustible des réacteurs nucléaires de Génération IV. Cette étude est orientée sur les céramiques réfractaires des métaux de transition envisagées pour leurs caractéristiques de résistance en conditions extrêmes comme le carbure de titane et le carbure de zirconium. Ces céramiques seraient soumises à différentes sources d'irradiation (les neutrons, les produits de fission, les désintégrations  $\alpha$ ). Les rayonnements rencontrés en réacteur peuvent être simulés par des irradiations externes à l'aide d'accélérateurs de particules, en utilisant des ions variés dans une large gamme d'énergie. Ces instruments permettent de reproduire en conditions contrôlées l'endommagement subi par des cibles nucléaires, notamment les dégâts induits par les neutrons, la désintégration  $\alpha$  des actinides (émission d'une particule  $\alpha$  de quelques MeV et d'un noyau de recul d'une centaine de keV) ou par les produits de fission (noyaux lourds d'une centaine de MeV). Dans un tel contexte radiatif, deux processus majeurs gouvernent l'endommagement des matériaux : les collisions atomiques induites par les irradiations avec des ions de faible énergie (comme les noyaux de recul) et les excitations électroniques intervenant dans les irradiations avec des ions de grande énergie (comme les produits de fission). La prédominance de l'un ou de l'autre de ces processus est reliée à la masse et à l'énergie de la particule accélérée. Pour comprendre la contribution de chaque effet dans les mécanismes d'endommagement des structures cristallines soumises à des irradiations, nous avons simulé des rayonnements impliquant, d'une part, des ions de basse énergie, *i.e.* de quelques MeV et, d'autre part, des ions de grande énergie, *i.e.* de quelques centaines de MeV.

Les principaux objectifs de ce travail ont été : (i) d'étudier le comportement de ces deux carbures sous irradiation, (ii) de déterminer les modifications structurales, chimiques et mécaniques induites par les effets nucléaires et électroniques, (iii) de comprendre les mécanismes d'endommagement dans ces carbures dans le régime nucléaire et (iv) d'essayer d'expliquer les résultats expérimentaux par les calculs obtenus en simulation. Pour cela, différentes techniques de caractérisation ont été combinées afin d'expliquer le scénario de ces carbures sous irradiation avec comme référence, le carbure de silicium SiC très étudié par le passé. Ces techniques complémentaires sont : la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford en mode canalisé (RBS-C), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique en transmission (MET) et la nanoin-

dentation. La combinaison de ces techniques expérimentales a permis de déterminer : (i) le taux d'endommagement des carbures (RBS-C, Raman, MET), (ii) la cinétique d'accumulation des dommages (RBS-C), (iii) la nature des défauts d'irradiation (MET), (iv) la profondeur d'endommagement (RBS-C, MET), (v) les modifications de la microstructure (DRX, Raman, MET). La simulation a permis de conforter nos résultats et les différentes hypothèses formulées. L'intérêt de conjuguer plusieurs méthodes d'analyse et de caractérisation permet de mieux comprendre le comportement sous irradiation de ces deux types de carbures.

Le premier chapitre présente le contexte et quelques généralités sur les enjeux du nucléaire comme l'intérêt d'utiliser des carbures de titane et zirconium au sein des réacteurs, les processus de création de défauts sous irradiation. Des rappels théoriques sur l'interaction particule-matière, les pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique et le modèle d'endommagement sont également exposés. Le second chapitre dresse l'état de l'art sur les carbures de titane et de zirconium sous irradiation. Une description détaillée de la structure et des propriétés des deux matériaux étudiés est présentée. Le troisième chapitre est consacré à la méthodologie expérimentale utilisée pour cette étude. La préparation des échantillons, les conditions d'irradiation et les principes de chaque technique d'analyse sont exposés. Le quatrième chapitre présente les résultats des expériences d'irradiation avec des ions de basse et de haute énergies. Enfin, le cinquième chapitre discute les principaux résultats expérimentaux et une comparaison entre les deux carbures et le SiC est réalisée, ainsi qu'une comparaison monocristal-polycristal. Une tentative d'interprétation des résultats expérimentaux à l'aide de simulations atomistiques clôt cette étude.



# Chapitre 1

## Contexte de l'étude

### 1.1 L'énergie nucléaire

#### 1.1.1 Réacteurs de fission de génération IV

Les populations ne cessant de croître, l'accès et les besoins en énergie augmentent, néanmoins il est nécessaire de limiter au maximum l'émission de gaz à effet de serre. Ce compromis devient une problématique mondiale. En outre, si la production d'électricité nucléaire génère des déchets radioactifs, elle contribue très peu à la production de gaz à effet de serre, contrairement aux centrales thermiques. Alors que la production d'électricité a triplé en trente ans, les émissions de gaz carbonique du secteur électrique ont été réduites de moitié [2]. A l'heure où les ressources en pétrole s'amenuisent, les gisements d'uranium prennent de plus en plus d'importance. Actuellement, l'essentiel de la production mondiale est assuré par un petit nombre de pays : l'Australie, le Canada et le Niger, qui fournissent plus de la moitié de l'uranium consommé chaque année. Selon les estimations des experts, le volume des ressources facilement récupérables serait compris entre 2,5 et 3,3 millions de tonnes d'uranium. Si le rythme de la consommation mondiale ne progressait pas, ce stock permettrait d'alimenter des centrales nucléaires pendant une cinquantaine d'années. Quant au plutonium produit par les réacteurs, fissile comme l'uranium, s'il était recyclé, cela permettrait de produire de l'énergie durant des centaines d'années supplémentaires [2]. Depuis les années 50, trois générations de réacteurs se sont succédées : les centrales nucléaires Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG) de première génération ; à partir des années 70, une deuxième génération de réacteurs nucléaires voit le jour ce sont les Réacteurs à Eau Pressurisée (REP) qui constituent aujourd'hui l'intégralité du parc nucléaire français. Ces réacteurs fonctionnent avec un

combustible  $\text{UO}_2$  à l'uranium enrichi autour de 4% en  $\text{U}^{235}$ . En France, EDF assure grâce au nucléaire son autonomie énergétique puisque près de 75% de l'électricité est fournie par les 58 réacteurs français. En 2014, dans le monde il y avait environ 438 réacteurs nucléaires en fonctionnement produisant 370 GWe d'électricité. Par anticipation du vieillissement du parc nucléaire, une troisième génération de réacteur a été développée : ce sont les "European Pressurized Reactor" (EPR). Plusieurs améliorations ont été apportées par rapport à la technologie des REP comme par exemple un renforcement de la cuve et des enceintes supplémentaires ainsi qu'une augmentation de la puissance (passage de 1450 MWe<sup>1</sup> à 1600 MWe pour l'EPR). Le premier réacteur EPR en cours de construction à Flamanville, en France, sera opérationnel dès 2016. Durant les années 90, une nouvelle génération de réacteur "génération IV" est envisagée. Un accord international (Generation IV International Forum GIF [3]) créé en 2000 a pour but d'encadrer et d'organiser la Recherche et le Développement nécessaire pour développer ce type de réacteur dont les principales caractéristiques sont :

1. minimiser la production de déchets
2. améliorer la compétitivité économique
3. accroître la sûreté et la fiabilité
4. faire de la cogénération (production d'électricité et d'hydrogène).

En France, la recherche s'est orientée vers deux types de réacteurs utilisant des neutrons rapides : les Réacteurs à Neutrons Rapides caloporteur Gaz (RNR-G)<sup>2</sup> et les Réacteurs à Neutrons Rapides caloporteur Sodium (RNR-Na)<sup>3</sup> dont le prototype proposé par le CEA se nomme Astrid<sup>4</sup> cf. Fig 1.1 (600 MWe) prévu pour 2020.

### 1.1.2 Réacteurs de Fusion

Par rapport aux réacteurs de fission, les réacteurs de fusion devraient fonctionner avec des flux neutroniques beaucoup plus importants. Plusieurs réactions de fusion de noyaux légers pourraient être utilisées en théorie pour produire de l'énergie. La réaction, comportant un seuil en énergie relativement assez bas pour être envisagée, est la réaction entre les noyaux de deux isotopes de l'hydrogène : le deutérium (D) et le tritium (T).

---

1. MWe signifie Méga Watt électrique.

2. en anglais Gas-Cooled Fast Reactor GFR

3. en anglais Sodium-Cooled Fast Reactor SFR

4. Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration.

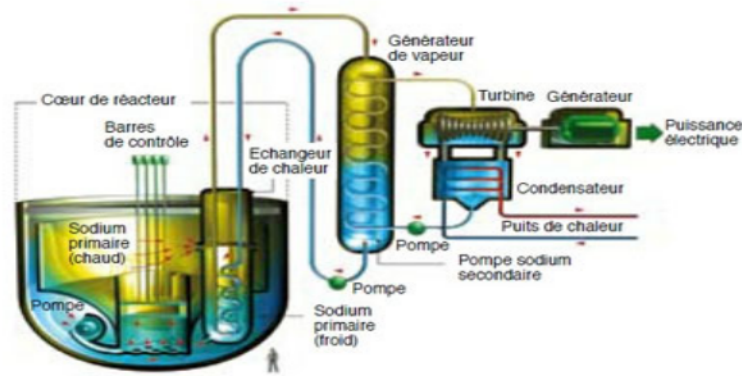
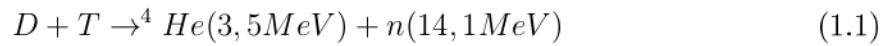


FIGURE 1.1 – Réacteur à neutrons rapides type ASTRID.



Le neutron rapide émis de 14,1 MeV induit des transmutations dans la matière et la production d'hélium (10 appm<sup>5</sup>/dpa<sup>6</sup>) et d'hydrogène (40 appm/dpa) par réactions nucléaires secondaires induites par les neutrons primaires émis. Les atomes doivent être complètement ionisés et dès que le D et le T atteignent quelques keV d'énergie cinétique, la réaction se produit par "effet tunnel" pour produire de l'hélium et des neutrons. Il faut ensuite maintenir le plasma (D, T et électrons d'ionisation) confiné par un champ magnétique et suffisamment chaud pour conserver D et T en interaction. Le flux neutronique induira jusqu'à 30 dpa par an dans les matériaux de structure. L'augmentation de leur température de transition de l'état ductile vers l'état fragile doit être prise en compte. Le développement de matériaux adéquats est donc une phase primordiale pour la réalisation des réacteurs de fusion électrogènes. Les déchets potentiels du processus sont liés uniquement à l'activation des matériaux de structure du réacteur. La fusion présente un atout majeur en matière de non prolifération et constitue un atout en termes de disponibilité des matières premières. Le deutérium se trouve en quantité inépuisable dans les océans. Le tritium, isotope radioactif de l'hydrogène, non disponible à l'état naturel, est créé dans le réacteur, grâce à l'interaction des neutrons des réacteurs de fusion et du lithium placé dans les couvertures de l'enceinte de confinement (Fig. 1.2).

La solution d'utiliser la fusion pour produire de l'énergie est donc envisagée, le projet "ITER" de réacteur expérimental de Fusion est installé au CEA de Cadarache, France. Beaucoup de partenaires participent à ce projet comme la Russie, les Etats-Unis, le Japon, la Chine et la Corée du Sud. En effet, l'énergie de fusion est prometteuse car il

5. *atomic part per million* : partie atomique par million.

6. déplacements par atome.

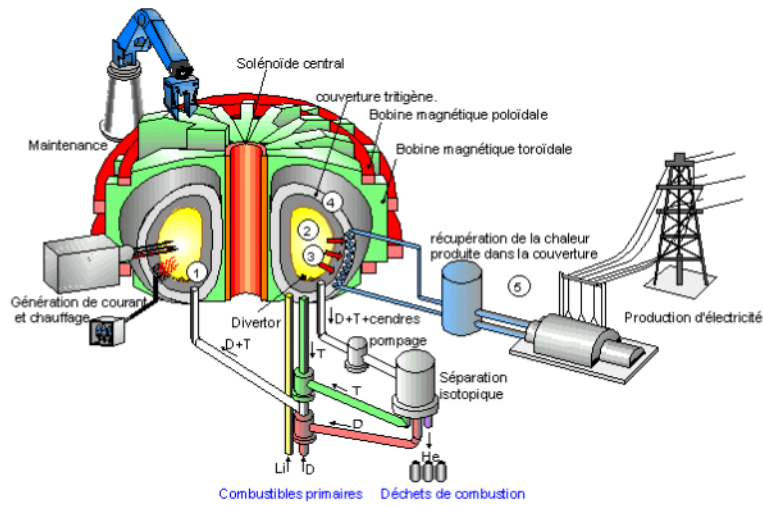


FIGURE 1.2 – Réacteur de fusion nucléaire de type Tokamak [4].

n'y a pas de problème de réserves (deutérium et lithium utilisés sont abondants dans la nature), pas de production de déchets radioactifs de longue durée et très actifs, pas de production de gaz à effet de serre (pas de  $\text{CO}_2$ ), plus sûr car il y a disparition immédiate du plasma en cas de dysfonctionnement [4]. Concernant les matériaux, les fluences neutroniques dans ITER restent limitées ( $<3$  dpa), on peut encore utiliser les aciers austénitiques "classiques". En revanche, les étapes suivantes dans la poursuite des recherches sur la fusion imposeront des matériaux capables de résister aux contraintes d'irradiation très élevées ainsi qu'à la haute température ( $1000^\circ\text{C}$ ). Exigences tout à fait supportables pour les céramiques nucléaires avancées telles que  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$  et  $\text{SiC}$ . Parmi les matériaux pour la fusion, on recherche également des matériaux dont la perméabilité vis à vis du tritium est faible, celui-ci est difficile à manipuler et on cherche à prévenir tous relâchements vers l'extérieur. Ces carbures sont particulièrement bien adaptés à la rétention du tritium également. Ils constituent une bonne barrière de protection à condition que leur porosité soit la plus faible possible.

### 1.1.3 Intérêt des carbures des métaux de transition dans le nucléaire

Afin de répondre aux exigences imposées par les réacteurs rapides à haute température, de nouveaux matériaux doivent être envisagés. Les céramiques sont envisagées comme matériau de structure et de gainage pour les réacteurs de prochaine génération. Les carbures et les nitrures des métaux de transition (colonne III à IV du tableau de

Mendeleiev) constituent les candidats prometteurs pour les réacteurs type RNR-G [2, 5] et comme matériaux de revêtement pour les réacteurs RNR-Na [6, 7]. En 2007, le GNR MATériaux INnovants en conditions EXtrêmes (MATINEX) a été mis en place afin d'encadrer les recherches liées au comportement des matériaux envisagés dans le coeur des réacteurs de génération IV. Le carbure de silicium a été et est encore, largement étudié depuis ces quarante dernières années et serait utilisé comme matrice inerte pour les futurs réacteurs nucléaires [8–10]. Celui-ci va nous servir de référence, tout au long de ce travail, pour l'étude d'autres carbures envisagés comme le carbure de titane et le carbure de zirconium [6] qui répondent aux critères suivants :

1. Matériau réfractaire
2. Bonne résistance mécanique (module d'Young élevé)
3. Bonne résistance à la corrosion
4. Bonne stabilité en température (point de fusion élevé  $>3000^{\circ}\text{C}$ )
5. Bonne conductivité thermique
6. Faible section efficace de capture de neutrons
7. Grande résistance à l'irradiation
8. Meilleur confinement des radionucléides dans TiC et ZrC par rapport à SiC.

Des travaux antérieurs [11–14] ont montré l'excellente résistance des matériaux de type céramique par rapport aux critères énoncés ci-dessus, et plus particulièrement pour les deux céramiques choisies pour cette étude : le carbure de titane TiC, et le carbure de zirconium ZrC. Ces matériaux sont envisagés principalement dans les réacteurs très haute température au niveau du combustible (matière fissile enrobée par une matrice réfractaire comme SiC ou ZrC appelée aussi Bistructural-isotropic BISO) [15]. Les particules BISO contiennent deux types de matériaux, un revêtement de carbone poreux pyrolytique (PyC) à faible densité, et un revêtement de PyC de densité élevée. Le carbone poreux fournit un volume libre afin de limiter la pression des gaz de fission et la couche extérieure protège contre des dommages de recul. La deuxième couche de revêtement isotrope est dense pour retenir les produits de fission. Les particules de combustible BISO ne font plus partie de la conception du combustible HTR. En effet, la libération par diffusion de certains produits de fission métalliques par les particules BISO, en particulier le césium, le strontium et l'argent, se produisant à des températures élevées, avec une forte contamination en uranium des matériaux lors de la fabrication, a conduit à



une autre conception de particules appelées TRISO (Tristructural isotrope) envisagées dans tous les réacteurs haute température.

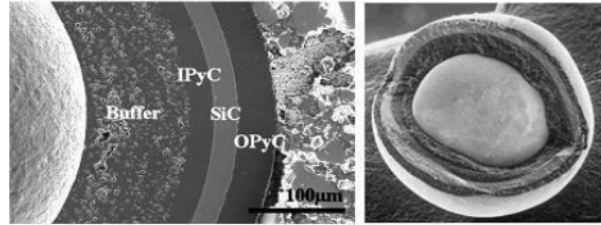


FIGURE 1.3 – Particule combustible type TRISO enrobée par un revêtement céramique contenant SiC.

La particule de combustible TRISO [2] a été imaginée au Royaume-Uni dans le cadre du projet DRAGON. Elle se compose d'un noyau microsphérique d'uranium combustible et d'un revêtement de pyrocarbone poreux (PyC), appelé le tampon, une couche intérieure dense de PyC (IPyC), le carbure de silicium (SiC) et une couche de PyC extérieure dense (OPyC) (Fig. 1.3). La couche tampon poreuse fournit un volume libre pour les produits de fission gazeux sans causer de pression excessive "build-up" et isole les revêtements structuraux des contraintes mécaniques causées par le gonflement du noyau qui accompagne l'accumulation des produits de fission. Elle protège également les revêtements structuraux en arrêtant les fragments de fission ou atomes de recul éjectés du noyau combustible. La couche de PyC dense intérieure (IPyC) protège la couche de SiC en arrêtant de nombreux produits de fission (éléments de terres rares) qui pourraient attaquer chimiquement le SiC. Elle empêche également une réaction entre le noyau d' $\text{UO}_2$  et les traces de chlore contenu dans SiC lors du dépôt. La couche de carbure de silicium (SiC) améliore la stabilité mécanique de la cuve sous pression en retenant les produits de fission gazeux et constitue la principale barrière de confinement. La couche externe de PyC (OPyC) permet de travailler à une température plus élevée en empêchant la vaporisation de la couche de SiC. Elle protège également le SiC de dommages mécaniques lors de la fabrication du combustible et constitue un obstacle supplémentaire pour les produits de fission gazeux en cas de rupture de la couche de SiC. Des études plus récentes montrent que l'on cherche de plus en plus à remplacer la couche de SiC par du ZrC. En effet la structure proposée est montrée sur la figure 1.4.

D'autres études de même type sur les particules TRISO [16, 17] montrent qu'en insérant une couche de ZrC on peut réduire des défaillances typiques en diminuant la quantité d'oxygène libre qui est générée lors de la fission d'une particule d'oxyde combustible tout en réduisant la production de monoxyde de carbone CO. Il a été

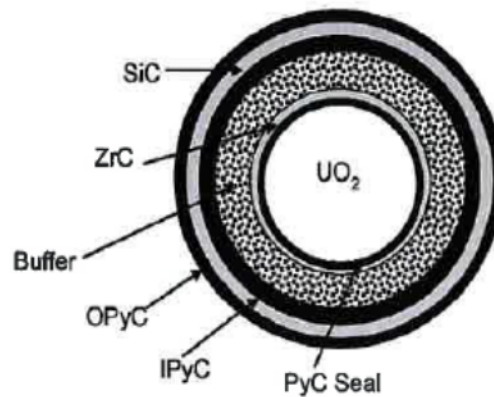


FIGURE 1.4 – Coupe transverse d'une particule combustible type TRISO enrobée par un revêtement céramique contenant une couche de ZrC. OPyC : Outside Pyrolytic Carbon, IPyC : Inside Pyrolytic Carbon.

montré aussi que thermodynamiquement la production de zircone  $ZrO_2$  est préférentielle par rapport à  $SiO_2$  et CO pour des températures jusqu'à  $1600^\circ C$ . ZrC jouerait donc un rôle de "piège à oxygène", réduisant ainsi la pression globale et la migration de gaz vers le coeur de la particule TRISO.

SiC a été largement étudié ces dernières années (plus d'une centaine d'articles publiés sur le comportement sous irradiation de SiC) et on peut dire que l'on a atteint un niveau de connaissance très satisfaisant sur ce sujet. On sait notamment que celui-ci s'amorphise sous irradiation à température ambiante et jusqu'à environ  $200^\circ C$  par collisions nucléaires (entre neutrons et atomes). Cette amorphisation peut porter atteinte à l'intégrité du matériau (exfoliation, fragilisation, fractures, gonflement). Certes aux alentours de  $800^\circ C$ , qui est la température de fonctionnement d'un réacteur REP, SiC ne s'amorphise pas. Mais en situation d'arrêt de tranche ou de maintenance par exemple, si la température du réacteur chutait en dessous de  $200^\circ C$ , avec l'irradiation rémanente et inertielle qui règne même lorsque le réacteur est à l'arrêt, SiC pourrait alors s'amorphiser. Lors de la remontée en température dans le réacteur, il recristallise. On sait que ce phénomène de recristallisation est alors accompagné d'un phénomène d'exfoliation, c'est-à-dire que le matériau se délite et s'effrite [18–20]. Ce phénomène peut évidemment nuire à la sécurité de l'enceinte et contribuer au relâchement des radionucléides depuis le combustible vers l'extérieur de la première barrière de confinement [21] et dans les RNR-G au niveau du combustible (enrobage par carbure/nitruure), des matériaux de coeur (SiC, TiC et autres céramiques). De même, la conductibilité thermique

est altérée par l'irradiation. Dans SiC, elle diminue et semble saturer en dessous de 25 dpa et 1000°C, sans doute par l'accumulation de défauts ponctuels qui est à l'origine du gonflement à moyenne température, mais le comportement de carbures métalliques (comme TiC et ZrC) conducteurs n'évolue pas de façon identique à celui des isolants comme SiC. A 800°C, la conductivité thermique de TiC est supérieure à celle du SiC [22], l'ajout de SiC dans une matrice TiC contribue à la diminution de cette conductivité. La conduction thermique est extrêmement sensible à la composition chimique, à la stoechiométrie et aux impuretés, ainsi qu'à la microstructure. Une compréhension détaillée de l'endommagement (défauts créés sous irradiation) subi par ces matériaux quand ils sont soumis à de fortes irradiations et des températures extrêmes est importante pour prédire leur comportement à long terme. Les accélérateurs, qui fournissent des faisceaux d'ions variés dans une large gamme d'énergie, représentent des outils appropriés pour une telle étude. Dans un premier temps pour simplifier l'étude des phénomènes mis en jeu dans les matériaux étudiés, nous avons choisi de travailler sur des monocristaux afin d'éliminer les effets des joints de grain. Par la suite, nous avons étendu notre étude aux polycristaux de TiC et ZrC.

## 1.2 Irradiation des matériaux

Si on envoie un faisceau de particules chargées dans la matière, des modifications microstructurales du matériau sont générées. Pour évaluer et comprendre la formation de défauts, il est important de connaître les différents transferts d'énergie qui se produisent entre les particules incidentes et les atomes de la cible. Les particules chargées perdent leur énergie par chocs électroniques (collisions inélastiques) ou par chocs nucléaires (collisions élastiques). Pour de faibles vitesses des ions incidents, ce sont les chocs nucléaires qui dominent tandis qu'à grande vitesse, le ralentissement sera essentiellement dû aux collisions électroniques. D'une manière générale, une particule de grande énergie se ralentira tout d'abord par collisions inélastiques en début de parcours puis par collisions élastiques en fin de parcours. Ces deux mécanismes sont décrits dans les paragraphes suivants ainsi que les dommages qu'ils induisent.

### 1.2.1 Processus d'interaction ion-matière et ralentissement

Lorsqu'une particule chargée, soit un ion, de masse  $M_1$  et de charge  $Z_1$  et d'énergie cinétique  $E$  traverse un milieu matériel, il se produit plusieurs interactions avec les

atomes (au repos) de la cible, de masse  $M_2$  et de charge  $Z_2$ . On appelle  $d\sigma(T)$  la section efficace différentielle de transfert d'énergie de l'ion vers l'atome cible. On considère une tranche de matière d'épaisseur  $\Delta x$  relativement faible (Fig. 1.5) et on suppose que tous les ions incidents ont la même énergie cinétique  $E$ . On appellera  $\Delta E$  la perte d'énergie d'un ion, c'est une variable aléatoire. Le nombre  $N$  d'interactions est également une variable aléatoire, tout comme les pertes dans les tranches successives  $T_k$ . D'un ion à l'autre, la séquence des interactions successives varie, i.e.  $N$  varie et donc  $T_k$  varie, il est donc logique que  $\Delta E$  résultant de l'accumulation des pertes varie de façon aléatoire.

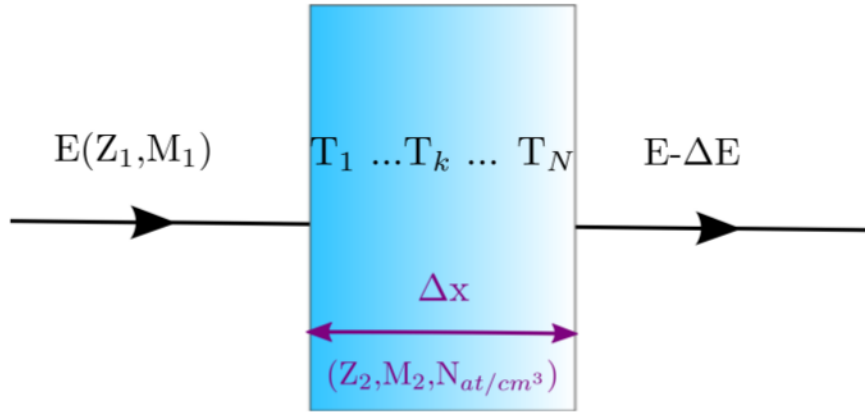


FIGURE 1.5 – Perte d'énergie  $\Delta E$  d'un ion dans une tranche de matière d'épaisseur  $\Delta x$ . La perte d'énergie totale est la somme des pertes successives aléatoires  $T_k$  en nombre aléatoire  $N$ .

En pénétrant dans la matière, les particules chargées se ralentissent en déposant leur énergie sur les atomes (noyaux et électrons) du solide selon deux processus différents. On considère aussi bien les collisions élastiques que les collisions inélastiques des ions avec la matière. Ces deux processus, qui sont à l'origine de la création de défauts dans le solide, dépendent principalement de la nature et de l'énergie des ions incidents :

1. les ions de **basse énergie** ( $E < 10$  keV/A) se ralentissent principalement par des **collisions élastiques** avec les atomes de la cible, conduisant à la mise en mouvement de ces derniers (atomes de recul). La perte d'énergie est appelée perte d'énergie élastique ou nucléaire et crée un endommagement du solide via des effets balistiques.  $S_n$  désigne le pouvoir d'arrêt nucléaire,  $S_n = -(\frac{dE}{dx})_n$ .
2. les ions de **haute énergie** ( $E > 1$  MeV/A) perdent leur énergie par **collisions inélastiques** avec les électrons appartenant aux atomes de la cible, des processus d'excitation et d'ionisation sont alors impliqués dans ces échanges énergétiques. Cette perte d'énergie est appelée perte d'énergie inélastique ou électronique, et elle peut également induire des défauts dans les solides.  $S_e$  désigne le pouvoir

d'arrêt électronique,  $S_e = -(\frac{dE}{dx})_e$ . L'énergie cinétique totale du système (ion-atome) n'est pas conservée puisqu'elle est dissipée par l'ionisation ou l'excitation.

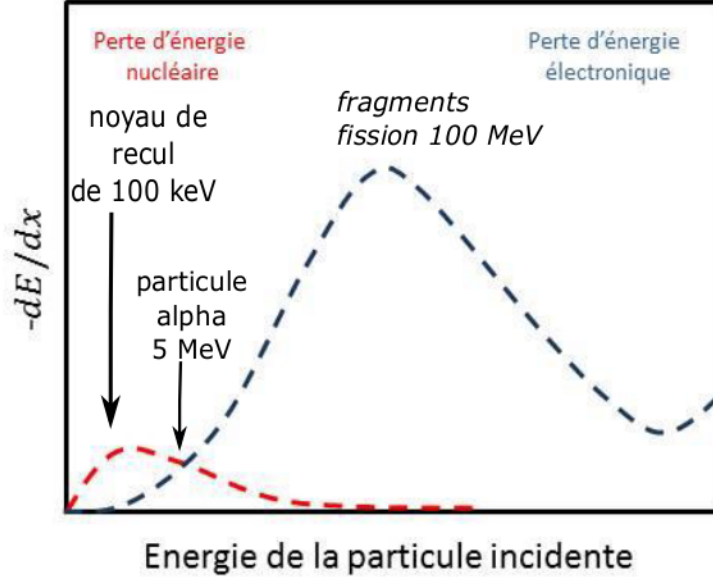


FIGURE 1.6 – Variation du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de la particule incidente.

Le ralentissement d'une particule dans un solide est représenté par le pouvoir d'arrêt, qui décrit la perte d'énergie de la particule par unité de longueur. En tenant compte des deux contributions, nucléaire et électronique, le pouvoir d'arrêt total d'une particule s'écrit :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (1.2)$$

La figure 1.6 résume la contribution de chaque processus en fonction de l'énergie de la particule incidente. De manière générale, la perte d'énergie moyenne d'une particule pénétrant dans un solide d'épaisseur  $\Delta x$ , processus élastique et inélastique coexistant, s'exprime par la relation :

$$\overline{\Delta E} = N_A \Delta x \int T_n d\sigma_n(T, E) + N_A \Delta x \int T_e d\sigma_e(T, E) \quad (1.3)$$

où :

$N_A$  est le nombre d'atomes par unité de volume

$d\sigma_x(T, E)$  est la section efficace de transfert d'énergie pour les processus élastique  $x=n$  et inélastique  $x=e$ . Ces sections efficaces représentent la probabilité de transférer une énergie  $T$  à chaque interaction par une particule d'énergie  $E$ .

On peut associer à cette perte d'énergie moyenne  $\overline{\Delta E}$ , la variance statistique  $\Omega^2$  de la perte d'énergie (encore appelé écart type ou en anglais "straggling").

$$\Omega^2 = N_A \Delta x \int T_n^2 d\sigma_n(T, E) + N_A \Delta x \int T_e^2 d\sigma_e(T, E) \quad (1.4)$$

où les différentes quantités ont été décrites ci-dessus.

Dans le domaine des grandes énergies, les processus inélastiques dominent le ralentissement des particules; la perte d'énergie de l'ion en fonction de la profondeur est presque purement électronique (ce sera le cas dans notre étude pour les irradiations avec les ions plomb de 900 MeV). Elle atteint un maximum lorsque la vitesse de l'ion incident est voisine de la vitesse quadratique moyenne des électrons des atomes cibles (pic de Bragg). A basse énergie, les processus élastiques prédominent (ce sera le cas par exemple dans notre étude pour les irradiations avec les ions Au de 1,2 MeV);  $S_e$  est proportionnel à la vitesse de la particule et  $S_n$  devient prépondérant.

Nous allons décrire maintenant les différents processus mis en jeu dans la formation des défauts induits par irradiation [23, 24].

### 1.2.2 Pouvoir d'arrêt nucléaire

#### Energie de l'ion incident transmise à un atome de la cible dans le référentiel du laboratoire.

Les transferts d'énergie impliqués dans les collisions élastiques entre deux particules isolées peuvent être décrits par les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion totale. Après collision entre une particule incidente, le projectile, de masse  $M_1$ , de vitesse  $v_1$  et un atome-cible de masse  $M_2$ , de vitesse  $v_2$  supposé initialement au repos, les valeurs de la vitesse  $v_1$ , des énergies cinétiques  $E_1$  et  $E_2$  respectives sont déterminées par l'angle de diffusion  $\theta$  et l'angle d'éjection de l'atome de recul  $\phi$ . La figure 1.7 résume schématiquement l'interaction élastique entre deux particules, dans le repère du laboratoire.

Avec  $E_1 + E_2 = E_0$ , l'énergie  $E_2$  transférée (notée  $T$  de manière plus générale dans la suite du texte) à l'atome-cible s'écrit :

$$T_\theta = E_2 = E_0 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (1.5)$$

Quand  $\theta = 0$  l'énergie transmise à l'atome cible est maximale, on a alors :

$$T_{max} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0 \quad (1.6)$$

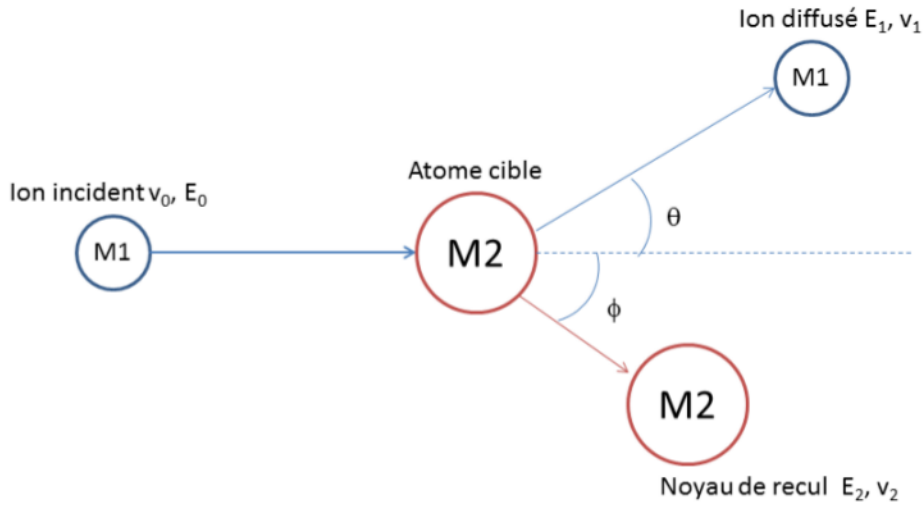


FIGURE 1.7 – Représentation schématique d'une collision élastique dans le système du laboratoire.

Toutefois, la détermination de la valeur de  $T_{max}$  ne suffit pas pour décrire le processus élastique, la connaissance des sections efficaces et du potentiel d'interaction est nécessaire.

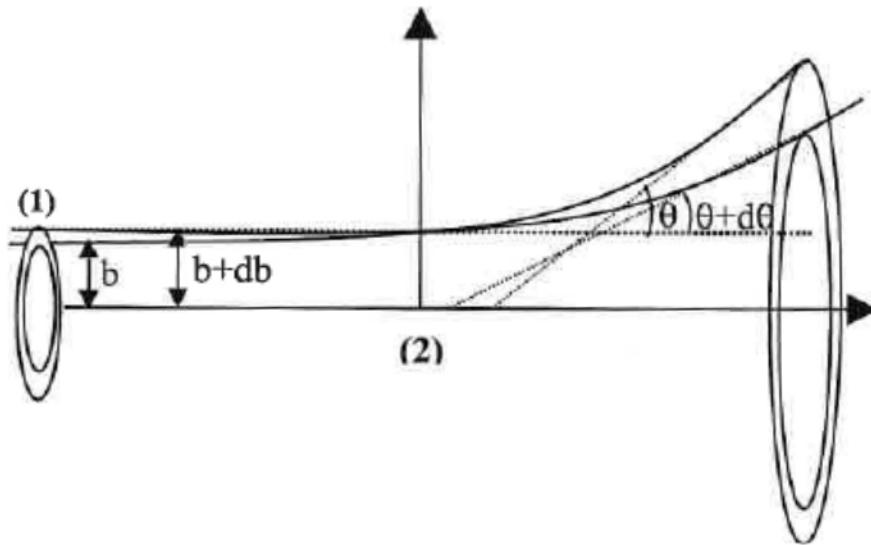


FIGURE 1.8 – Interaction entre deux corps en fonction du paramètre d'impact  $b$ , de l'angle de diffusion  $\theta$ .

#### Notion de section efficace générale.

Soit  $\phi$  le flux homogène d'ions-projectiles ( $\phi$  en ions.cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>). Le nombre de particules



(par unité de temps) qui passe à une distance  $b$  (aussi appelé *paramètre d'impact*) à  $db$  près du noyau cible s'écrit :  $\phi \times 2\pi b db$  (voir la figure 1.8. Le nombre de particules (par unité de temps) diffusées dans l'angle solide  $d\Omega$  est par définition :  $\phi \sigma(\theta) d\Omega$  avec  $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$  et  $\sigma(\theta)$  la section efficace différentielle pour la diffusion dans la direction  $\theta$ , qui est la densité de probabilité pour qu'une particule soit diffusée dans la direction  $\theta$ . La conservation du nombre de particules permet d'écrire :  $\phi \times 2\pi b db = \phi \times \sigma(\theta) d\Omega$ . Donc on obtient :  $\sigma(\theta) = \frac{b}{\sin \theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right|$ . De la section efficace différentielle, on peut déduire d'autres quantités qui seront utilisées dans les expériences d'irradiation, comme par exemple, la section efficace différentielle en énergie qui représente la probabilité de transférer à la cible une énergie  $T$  à  $dT$  près :  $d\sigma(E_0, T) = \sigma(\theta) 2\pi \sin \theta d\theta$ . Comme  $dT = \frac{1}{2} T_{max} \sin(\theta) d\theta$ , on obtient la relation :

$$d\sigma(E_0, T) = \sigma(\theta) \frac{4\pi}{T_{max}} dT \quad (1.7)$$

Les équations 1.6 et 1.7 sont complètement générales car elles ne font pas intervenir le type de potentiel d'interaction entre les particules. Ce potentiel d'interaction s'exprime de façons différentes suivant le modèle que l'on considère : sphères dures, interaction coulombienne ou coulombien écranté. Pour notre étude nous nous placerons selon le modèle de Rutherford donc coulombien avec un potentiel égal à  $V_r = \frac{Z_1 Z_2}{r}$  avec  $Z_1$  la charge du projectile de masse  $M_1$  d'énergie  $E_0$ ,  $Z_2$  la charge de la cible supposée au repos de masse  $M_2$  et  $r$  la distance d'approche entre les deux particules. L'intégrale de diffusion  $\sigma(\theta)$  a alors une solution analytique  $b = \frac{Z_1 Z_2}{2E_r \tan(\frac{\theta}{2})}$  avec  $E_r = E_0 \frac{M_2}{M_1 + M_2}$ . Or  $d\sigma(E_0, T) = \sigma(\theta) \frac{4\pi}{T_{max}} dT$  et  $T = T_{max} \sin^2(\frac{\theta}{2})$

On peut alors déduire immédiatement une expression pour la section efficace différentielle énergétique calculée par Rutherford [25].

$$d\sigma(E_0, T) = \left( \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\pi M_1 (Z_1 Z_2)^2}{M_2 E_0 T^2} dT \quad (1.8)$$

L'évolution de la section efficace de Rutherford est présentée sur la figure 1.9.

Le résultat essentiel est que  $\sigma$  est proportionnel à  $1/T^2$ .  $\sigma$  est donc d'autant plus grand que l'énergie transférée  $T$  est petite et donc les faibles valeurs de  $\theta$  sont les plus probables. L'essentiel des collisions se fera avec des angles de diffusion faibles, quasi nuls.

Cette section efficace différentielle  $d\sigma(E_0, T)$  permet de calculer le libre parcours moyen  $\lambda$ , la section efficace de déplacements et le nombre moyen d'atomes déplacés  $N_d$ .



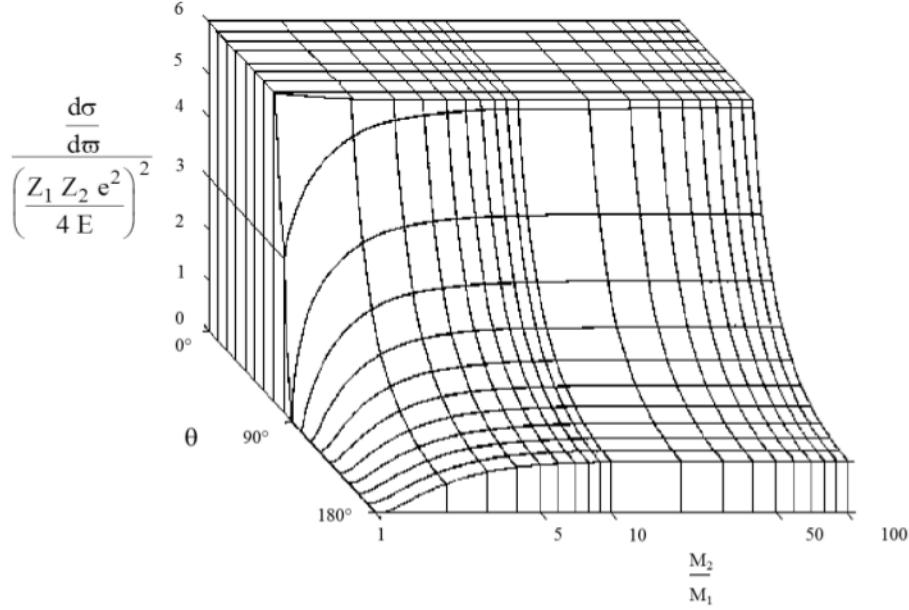


FIGURE 1.9 – Représentation de la courbe de section efficace différentielle donnée par l'équation 3.5 de Rutherford en fonction du rapport des masses  $\frac{M_1}{M_2}$  [26].

### Perte d'énergie nucléaire

Lors d'une collision élastique, il y a transmission d'énergie cinétique et partage de cette énergie entre l'ion incident et l'atome percuté. L'énergie transmise en moyenne est déduite des sections efficaces  $\sigma(\theta)$ , qui sont liées au potentiel d'interaction, et de l'énergie transmise maximale  $T_{max}$ . Pendant la collision, l'interaction noyau-noyau est répulsive. Cette répulsion est toutefois partiellement écrantée par les électrons des atomes en interaction. Par conséquent, on utilise un potentiel d'interaction répulsif ion-atome de type coulombien avec une fonction d'écran, de manière analogue au modèle de l'atome de Thomas-Fermi. Ce modèle suppose un écrantage par les électrons du champ de force exercé par les deux partenaires de la collision : projectile et cible. On considère alors un modèle atomique simplifié pour lequel le détail des forces de liaison de chaque électron est négligé, et on se limite à une estimation de la distribution électronique du noyau selon une procédure statistique ; les électrons se comportent localement (à la distance  $a$  du noyau) comme un gaz de Fermi. Ce modèle est valable pour la condition  $v_0 < v_B Z_1^{2/3}$ , où  $v_B$  est la vitesse de Bohr. L'intérêt principal de cette description est que l'on peut traiter tous les atomes de manière semblable à un facteur d'échelle près donné par :  $Z^{1/3}$  et seul change le rayon d'écrantage. Ce potentiel s'exprime selon l'équation :

$$E_p(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Phi_{TF} \left( \frac{r}{a} \right) \quad (1.9)$$

où :

$Z_1$  est la charge de l'ion incident ;

$Z_2$  est le numéro atomique de l'atome-cible ;

$\Phi_{TF}$  est la fonction d'écran de Thomas-Fermi ;

$a = \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} \left( \frac{a_B}{\sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}} \right)$  est le rayon d'écrantage et  $a_B$  le rayon de Bohr ;

$r$  est la distance entre l'ion et le noyau.

Lindhard et ses collaborateurs en 1968 [27] ont estimé une approximation du transfert d'impulsion pour des collisions de petits angles qui permet d'extrapoler les calculs de la section efficace pour un angle quelconque. Afin de connaître la perte d'énergie des ions dans la matière et la distribution en énergie des atomes de recul, on est amené à utiliser des sections efficaces différentielles  $d\sigma_n(T)$  qui tiennent compte des transferts d'énergie de l'ion vers l'atome-cible au cours des collisions. De plus, la description de Lindhard, Scharff et Schiott (LSS) [28], dans laquelle les transferts d'impulsion aux petits angles de diffusion sont extrapolés à tout angle en utilisant des variables réduites (sans dimension), permet d'exprimer une section efficace différentielle universelle, qui s'écrit :

$$d\sigma_n(T) = -\pi a^2 \frac{f(\sqrt{t})}{2t^{3/2}} dt \quad (1.10)$$

où :

$\sqrt{t} = \epsilon \sqrt{\frac{T}{T_{max}}}$  est le transfert d'énergie réduite, proportionnel à  $T$  ;

$a$  est le rayon d'écran

D'après la théorie LSS, le pouvoir d'arrêt nucléaire devient :

$$S_n = \left( -\frac{dE}{dx} \right)_n = \left( -\frac{d\epsilon}{d\rho} \right)_n \left( \frac{E_0}{\epsilon} \right) \left( \frac{\rho}{\Delta x} \right) \quad (1.11)$$

où :

$\epsilon = \frac{a}{b} = \left( \frac{M_2}{M_1 + M_2} \right) \left( \frac{4\pi\epsilon_0 a}{Z_1 Z_2 e^2} E_0 \right)$  est l'énergie réduite ;

$b = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 E_r} \right)$  est le diamètre de la collision ;

$\rho = N_A \Delta x \pi a^2 \left[ \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right]$  est l'épaisseur réduite.

La courbe typique  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_n (E)$  présente un maximum appelé pic de Bragg. Ce pic existe pour chaque type d'irradiation. Les pertes d'énergie nucléaire sont illustrées sur la figure 1.10 dans TiC et cela pour chaque irradiation : basse énergie (ions Au de 1,2 MeV) et haute énergie (ions Pb de 900 MeV et ions Xe de 91 MeV).

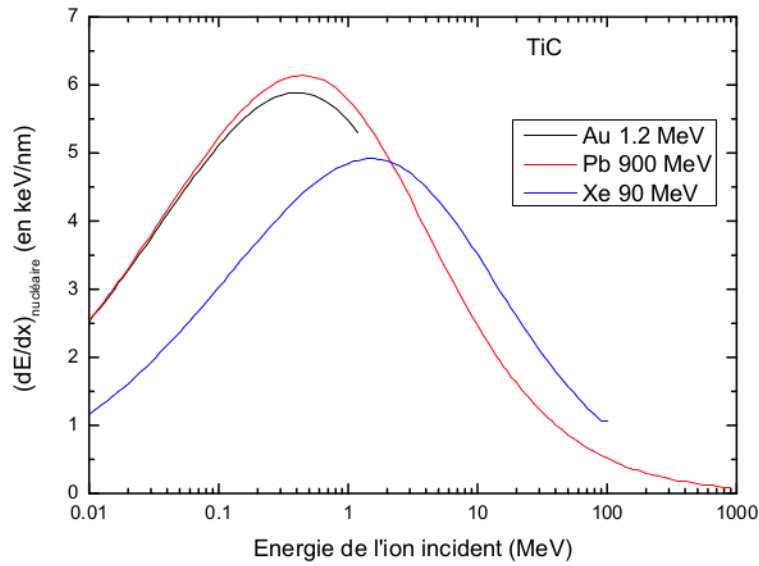


FIGURE 1.10 – Pouvoir d'arrêt nucléaire pour des ions Au, Xe et Pb dans TiC simulé dans le code de calcul SRIM [29].

### 1.2.2.1 Endommagements par processus élastiques

Les matériaux susceptibles d'être utilisés comme matrices d'enrobage du combustible ou de confinement des radioéléments produits en réacteur seront soumis à un environnement radiatif intense, dont le parcours et les dommages créés par les principaux rayonnements sont illustrés sur la figure 1.11. Ces rayonnements proviennent essentiellement des produits de fission et de la désintégration  $\alpha$  des actinides. Les faisceaux d'ions permettent de reproduire expérimentalement, de manière contrôlée, l'endommagement subi par ces matériaux. L'énergie incidente des ions peut notamment être ajustée afin d'étudier spécifiquement les effets nucléaires (ions de quelques centaines de keV) ou électroniques (ions de quelques centaines de MeV).

#### Mécanisme de base

Les processus élastiques conduisent à la mise en mouvement des atomes de la cible. Lorsque l'énergie transférée par la particule incidente à un atome de la cible est inférieure à l'énergie-seuil de déplacement atomique  $E_d$  (*i.e.* l'énergie minimale nécessaire pour déplacer de manière définitive un atome-cible de son site, dont la valeur est de l'ordre de quelques eV), ce dernier, appelé atome de recul ou PKA (de l'anglais *Primary Knock-on Atom*), ne quitte pas son site mais oscille autour de sa position d'équilibre, l'énergie

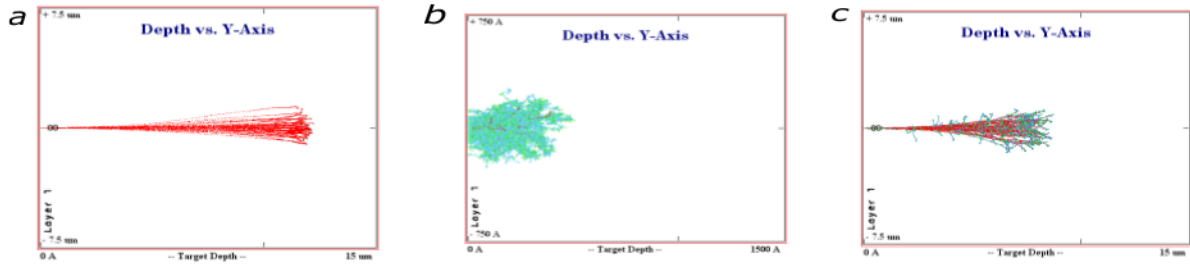


FIGURE 1.11 – Parcours des ions et dommages créés par a) des particules  $\alpha$  de 5 MeV b) des noyaux de recul d'une centaine de keV et c) des produits de fission d'une centaine de MeV, dans ZrC simulés avec SRIM [29].

est dissipée par les vibrations du réseau (phonons thermiques). Si au contraire l'énergie transmise est largement supérieure à  $E_d$  alors trois cas se présentent :

1. L'énergie T transmise à l'atome primaire est insuffisante pour déplacer d'autres atomes, il se placera en position interstitielle, laissant une lacune sur son site initial : on a ainsi créé une paire de Frenkel. Pour que celle-ci soit stable, il faut que l'interstitiel soit suffisamment loin de sa lacune pour sortir du volume de recombinaison.
2. L'énergie T transmise à l'atome primaire est grande (dizaine de keV), le primaire pourra alors lui-même éjecter d'autres atomes de la cible et engendrer des cascades de collisions.  $\Rightarrow$  Cascade de déplacements.
3. L'énergie T transmise à l'atome primaire est très grande, les primaires pourront céder une partie de leur énergie à des atomes secondaires qui engendreront eux-mêmes une cascade de collisions.  $\Rightarrow$  Chapelets de cascades de déplacements.

La figure 1.12 présente les différents type de défauts créés dans un matériau constitué d'atomes volumineux et d'atomes plus petits. Si un atome est absent du réseau, ce défaut est appelé *lacune*. Si celui-ci occupe un type de site différent de celui qu'il occupait à l'origine, on parle de défaut *auto-interstitiel* ou *antisite* suivant qu'il s'agit d'un atome petit ou volumineux respectivement. Une lacune et un interstitiel s'assemblant créent *une paire de Frenkel*. Tout cela constitue les défauts ponctuels usuels présents dans les cristaux réels. Selon les distorsions qu'ils créent dans les matériaux, ces défauts sont classés en 4 catégories :

1. les défauts ponctuels qui affectent quelques atomes isolés de la structure,
2. les défauts linéaires qui s'étendent selon une ligne avec quelques colonnes atomiques déplacées : dislocations,

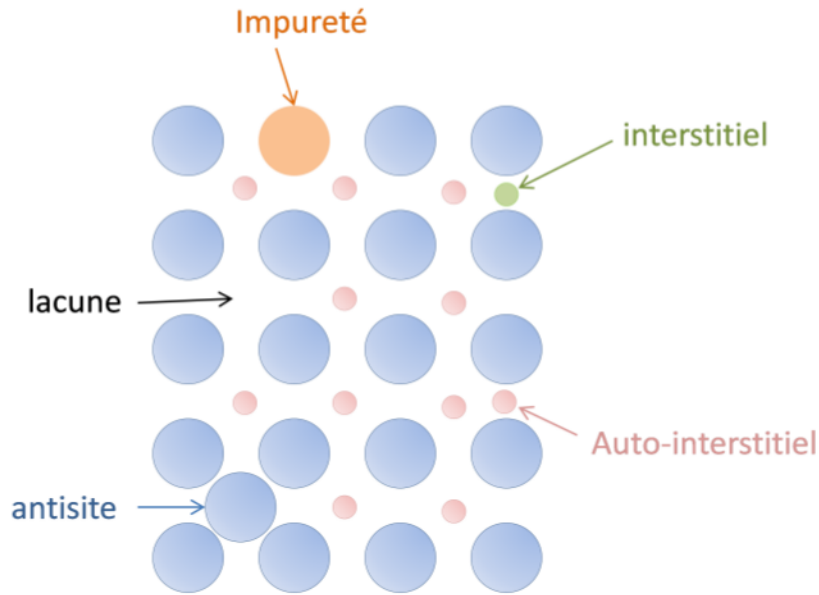


FIGURE 1.12 – Nature des défauts créés lors de collisions élastiques dans un matériau constitué d'atomes volumineux tels que Zr ou Ti et d'atomes de tailles plus petites tels que le carbone.

3. les défauts plans qui affectent un ou plusieurs plans du cristal : fautes d'empilement, joints de grain,
4. les défauts volumiques qui affectent des agrégats d'atomes : précipités et cavités.

Les défauts ponctuels peuvent s'agglomérer et former des défauts plus complexes :

1. deux lacunes recombinaées forment une *bilacune*,
2. une lacune anionique et une lacune cationique s'associent et forment une *paire de Schottky*,
3. un interstitiel et un atome déplacé de son site peuvent former des défauts de type *haltère* ou *dumbbell* en anglais.

Parmi les défauts plus étendus, on trouve les dislocations. Ce sont des défauts linéaires correspondant à des discontinuités de la structure cristalline. Les *dislocations coin* et les *dislocations vis* sont les deux types les plus fréquemment observés du fait de leur métastabilité énergétique. La figure 1.13 représente ces deux types de dislocations. On a soit un glissement parallèle de deux plans du cristal (coin), soit un glissement perpendiculaire de deux plans (vis). Ces dislocations peuvent soit diffuser vers la surface du cristal, soit rester dans la matrice et interagir entre elles. La propagation et la

Réf. littérature	$V_C$	$I_C$	$V_{Zr}$	$I_{Zr}$	$V_{Ti}$	$I_{Ti}$	$V_{Schottky}$	Méthode
Li [30] pour ZrC	1,16 eV	—	8,89 eV	— — —	—	—	8,33 eV	ab-initio VASP <sup>7</sup>
Li [30] pour ZrC	1,51 eV	— — —	5,80 eV	— — —	— — —	— — —	4,84 eV	potentiel semi-empirique interatomique
Kim [31] pour ZrC	0,93 eV	3,56 eV	8,83 eV	8,72 eV	—	—	—	ab initio
Harris [32] pour TiC	1,50 eV	—	—	—	2,37 eV	—	—	

TABLE 1.1 – Energie de formation des défauts dans TiC et ZrC obtenues selon différents modes de calcul.

multiplicité de celles-ci forment ensuite des *boucles de dislocations*. Suivant l'orientation du vecteur de Burgers par rapport au plan de résidence de ces boucles, celles-ci peuvent être de type purement coin (on parle de boucle prismatique) ou partiellement coin et vis avec des segments mixtes intermédiaires entre coin et vis. A forte concentration de boucles, on obtient des murs de dislocations lorsqu'il y a des joints de grain uniquement.

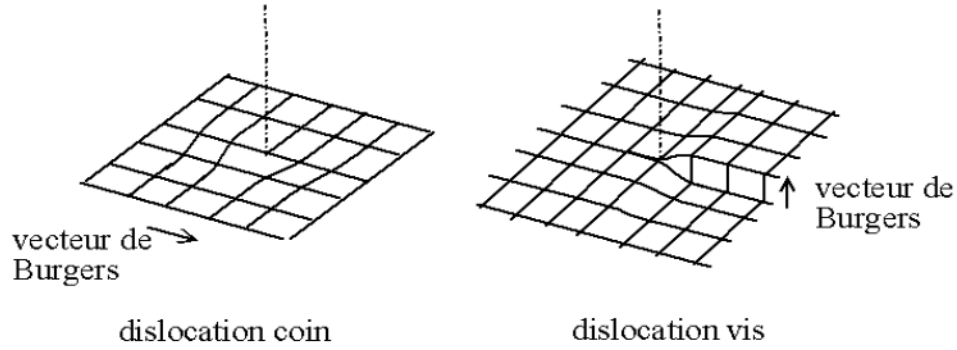


FIGURE 1.13 – Représentation des deux types de dislocations. A gauche, une "dislocation coin" et son vecteur de Burger perpendiculaire à la ligne de dislocation. A droite, une "dislocation vis" et son vecteur de Burger parallèle à la ligne de dislocation.

### Cas de ZrC et TiC

Ces carbures sont constitués de deux sous-réseaux : un composé d'atomes métalliques (Zr ou Ti) et d'atomes de carbone. Des calculs en dynamique moléculaire dans ZrC réalisés par Li *et al.* ont permis de déterminer les énergies de formation de lacunes de carbone  $V_C$  et de Zirconium  $V_{Zr}$  et d'une paire de Schottky  $V_{Schottky}$ . Le tableau 1.1 renseigne sur l'énergie de formation des défauts.

On remarque d'après les données de Li et Harris que la lacune de carbone est énergétiquement plus favorable à créer qu'une lacune de zirconium, de titane ou même qu'une paire de Schottky. La formation de deux lacunes isolées est également moins probable qu'une paire de Schottky. Les défauts les plus probables présents dans ZrC et TiC seront donc les **lacunes de carbone**. Après sa formation, un défaut peut devenir mobile dans le réseau cristallin. Quelques données de la littérature donnent des valeurs de migra-

Réf. littérature	$E_{V_C}^m$	$E_{V_{Zr}}^m$	$E_{V_{Ti}}^m$
Li [30] for ZrC	4,86 eV	—	—
Sarian [33] for ZrC entre 1350°C et 2150°C	4,904 eV	—	—
Sarian [34, 35] for TiC entre 1920°C et 2215°C	—	—	7,642 eV
Harris [32] for TiC	2,66 eV		4,16 eV

TABLE 1.2 – Energie de migration des défauts dans TiC et ZrC obtenues selon différents modes de calcul.

tion de ces défauts C et Ti dans TiC ainsi que C et Zr dans ZrC. Le tableau 1.2 nous renseigne sur les différentes valeurs obtenues par Li, Harris et Sarian [30, 32–35].

Pour déterminer ces énergies de migration, Li et al. , Harris et al. ont supposé que la lacune de carbone migrerait selon une diagonale dans le sous-réseau carbone. Les valeurs de migration sont assez élevées, on peut donc conclure que la formation de ces lacunes est énergétiquement favorable, en revanche leur migration ne l'est absolument pas. Van Brutzel *et al.* [36] ont permis de simuler des cascades de collisions dans ZrC (à l'aide des potentiels empiriques en dynamique moléculaire) et de modéliser le type de dommages induits par chocs nucléaires. Il a été mis en évidence que les deux types de défaut créés sont principalement :

- les défauts de type haltère : deux interstitiels de la même espèce C ou Zr sont formés à proximité,
- les boucles de dislocations : deux interstitiels de nature différente C et Zr (ou Ti) sont formés proche l'un de l'autre, ces deux interstitiels forment l'embryon d'une boucle de dislocations.

Après avoir lister les différents types de défauts que l'on peut créer, nous allons nous interroger sur la distance que les ions incidents vont parcourir avant leur première interaction : le libre parcours moyen, puis sur la probabilité de déplacer les atomes de la cible : section efficace de déplacement. Enfin, nous déterminerons le nombre moyen d'atomes cibles déplacés selon l'énergie qu'ils reçoivent par rapport à l'énergie minimale requise pour déplacer ces mêmes atomes ( $E_d$ ).

### Libre parcours moyen

C'est la distance moyenne entre deux chocs successifs entre la particule incidente et les noyaux de la cible.

$$\lambda = \frac{1}{N_{at}\sigma(E_0)}, \quad (1.12)$$

avec  $\sigma(E_0) = \int_{T_d}^{T_{max}} d\sigma(E_0, T) dT$

### Section efficace de déplacements

La section efficace de déplacements ou la probabilité pour qu'un premier atome frappé par un ion incident d'énergie  $E_0$  soit déplacé de son site s'écrit :

$$\sigma_d(E_0) = \int_{T_d}^{T_{max}} N_d d\sigma(E_0, T) dT \quad (1.13)$$

### Nombre moyen d'atomes déplacés

Kinchin *et al.* ont modélisé le nombre moyen d'atomes déplacés  $\overline{N_d}$  par un atome animé d'une énergie  $E_0$  [37]. Ils distinguent trois cas :

1.  $E_0 < E_d$ ,  $\overline{N_d} = 0$  l'atome cible n'est pas déplacé ;
2.  $E_d < E_0 \lesssim 2E_d$ ,  $\overline{N_d} = 1$  l'atome cible est éjecté de son site, il se place en interstitiel ou se recombine avec le site vide d'un autre atome manquant. Une lacune est créée, et si l'atome cible est en position interstitielle, une paire de Frenkel est formée ;
3.  $E_0 > 2E_d$ ,  $\overline{N_d} = \frac{E_0}{2E_d}$ , l'atome cible est éjecté de son site et devient à son tour projectile, conduisant à une cascade de collisions.

Ce nombre  $N_d$  donne des renseignements sur la taille de la cascade et sur la répartition des défauts créés par collisions nucléaires. A partir de  $N_d$ , nous pouvons définir le nombre moyen d'atomes déplacés par un primaire (PKA). La concentration d'atomes déplacés s'exprime souvent en déplacements par atome ou dpa :

$$dpa = \sigma_d \phi t \quad (1.14)$$

avec  $\sigma_d$  la section efficace totale de déplacements en barns ( $10^{-24} \text{cm}^2$ ),  $\phi t$  la fluence avec  $\phi$  le flux en (ions/ $\text{cm}^2/\text{s}$ ) et  $t$  la durée de l'irradiation. Par exemple si le nombre de dpa = 10, les atomes ont été en moyenne déplacés dix fois etc... Une paire de Frenkel, *i.e.* une lacune et un interstitiel, peut alors être créée. Si l'énergie cinétique transmise est suffisamment grande par rapport à  $E_d$ , les atomes de recul peuvent induire un ensemble de déplacements d'autres atomes, dans un volume limité, formant une cascade de collisions. Les processus élastiques entraînent, *via* les cascades de collisions, des modifications importantes de la microstructure d'un solide irradié, allant de la création de défauts à l'échelle microscopique, *i.e.* paires de Frenkel (lacune-interstitiel), défauts de Schottky (lacune), centres F, jusqu'à la formation de défauts étendus, *i.e.* boucles de



Nature du matériau		Amorphisation par chocs nucléaire
Métaux	Purs	En général NON
	Alliages	En général OUI
Isolants	Ioniques (type NaCl)	NON
	Iono-covalents	OUI si très Covalents
	Covalents (type diamant)	OUI
Semi-conducteurs		OUI ou NON

TABLE 1.3 – Amorphisation des matériaux due aux défauts créés par chocs nucléaires en fonction de la nature des matériaux

dislocation, dislocations, voire l'amorphisation partielle ou totale de la région irradiée, c'est à dire un désordre total où tous les atomes ne sont plus à leur place initiale. Cette amorphisation dépend fortement de la nature de la cible. Le tableau 1.3 indique pour différents matériaux s'il peut y avoir amorphisation ou non.

### 1.2.2.2 Simulations des dommages nucléaires à l'aide du logiciel SRIM

Le code TRIM pour TRansport of Ions in Matter [38] est inclus dans un logiciel de simulation SRIM [29]. Ce logiciel est basé sur une méthode de calcul type Monte-Carlo. Il permet de simuler les interactions créées par un flux de particules incidentes énergétiques au sein d'un matériau constitué d'atomes au repos. Pour cela on entre plusieurs données dans le programme, tout d'abord les données relatives à la particule incidente : sa nature, son énergie, l'angle d'incidence sur la cible. Ensuite, on définit la constitution de la cible : nature des atomes présents, la densité, la stoechiométrie, l'épaisseur, les énergies seuil de déplacement des atomes présents dans la cible. Toutes ces données permettent ensuite d'établir, grâce aux courbes de pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique (semi-empirique) de Ziegler [38], l'allure des parcours de toutes les particules incidentes dans ce matériau. Nous avons alors accès à plusieurs informations en fonction de la profondeur de pénétration des ions incidents : leurs différentes trajectoires, la taille des cascades, la position finale des particules. On peut également estimer le nombre de dpa créés dans l'échantillon par la relation :

$$dpa = \frac{N_{\text{TRIM}} \times 10^8 \times \phi}{N_{\text{at/cm}^3}} \quad (1.15)$$

avec  $N_{\text{TRIM}}$  le nombre de lacunes/  $\text{\AA} \times$  ions, le facteur  $10^8$  permettant le passage des angströms au cm,  $\phi$  la fluence en ions  $\times \text{cm}^{-2}$  et  $N_{\text{at/cm}^3}$  la densité atomique du matériau

soit le nombre d'atomes par  $\text{cm}^3$ .

On peut alors comparer les valeurs de dpa créés (nombre sans dimension) pour différents ions de nature et d'énergie différente. Ce nombre reste une estimation car SRIM ne prend pas en compte tous les phénomènes de recombinaison (thermiques ou athermiques) dépendant des caractéristiques de la cible. Il ne prend pas non plus en compte les phénomènes de canalisation (possible dans les monocristaux) car il suppose des cibles amorphes. C'est pourquoi ce chiffre est en général surestimé par rapport à l'expérience. Au demeurant cet outil est très adapté pour déterminer des courbes de pouvoirs d'arrêt avec la part du nucléaire et de l'électronique et ce pour chaque matériau et chaque irradiation. Il est bien adapté aussi pour définir la profondeur à laquelle les ions sont implantés et répartis (straggling) au sein de l'échantillon. On utilisera aussi SRIM pour évaluer le nombre de dpa créés au sein de l'échantillon.

En revanche, un des paramètres à inclure dans le code de calcul, difficile à déterminer si il n'est pas disponible dans la littérature, est l'*énergie de seuil de déplacement* des atomes de Zr et C dans ZrC ou de Ti et C dans TiC. C'est à dire l'énergie minimale requise pour déplacer définitivement ces atomes de leur site initial dans la matrice. L'exemple donné sur la figure 1.14 est issu de la simulation de l'irradiation de SiC par des ions Au de 1,2 MeV. La densité de SiC retenue est de  $3,21 \text{ g/cm}^3$  et les énergies seuil de déplacement sont de 25 et 35 eV pour Si et C, respectivement, dans SiC [39] (les valeurs par défaut dans SRIM étant sous-estimées : 15 et 28 eV respectivement pour Si et C).

### 1.2.3 Pouvoir d'arrêt électronique

A grande vitesse, le ralentissement des ions incidents est largement dominé par les collisions inélastiques. L'ion incident perd son énergie à travers des interactions avec les électrons des atomes-cibles qui atteignent des états excités ou sont éjectés de l'atome. Comme l'état des éléments mis en jeu dans la collision est modifié, l'énergie cinétique totale du système n'est plus conservée, d'où le terme "inélastique".

Le traitement théorique des collisions inélastiques entre les particules chargées et les atomes de la cible dépend principalement de la comparaison entre la vitesse de l'ion incident et la vitesse orbitale moyenne des électrons du cortège électronique de chaque atome, *i.e.* la vitesse quadratique moyenne de ses électrons :  $v_e = \langle v_e^2 \rangle^{1/2} = v_B Z_1^{2/3}$  où  $v_B = q_e^2 / (4\pi\epsilon_0\hbar)$  est la vitesse de Bohr.

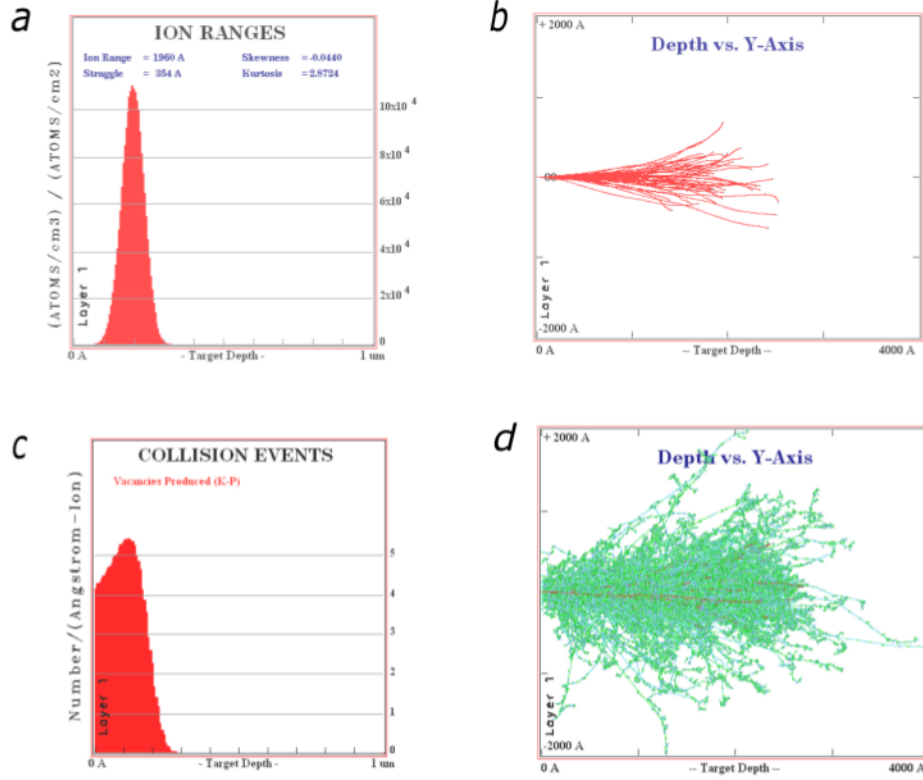


FIGURE 1.14 – Exemples de résultats obtenus par SRIM [29] pour des ions Au de 1,2 MeV dans du SiC. a) un profil d'implantation des ions, b) une vue en coupe longitudinale de la distribution des dommages créés par les ions qui arrivent par la gauche et pénètrent dans SiC à une profondeur correspondant au parcours des ions, c) Distribution du nombre de lacunes créées  $N_{\text{TRIM}}$  en fonction de la profondeur, nombre utile dans le calcul des dpa, d) idem que b) mais avec un calcul plus détaillé prenant en compte les cascades de collisions.

### 1.2.3.1 Ions de grande vitesse

Lorsqu'un ion est animé d'une très grande vitesse (*i.e.* vitesse de l'ion  $v_{\text{ion}} \gg v_B Z_1^{2/3}$ ), ce dernier est totalement épluché de ses électrons et peut être assimilé à une charge ponctuelle. Plus exactement, la charge effective de l'ion  $Z^{\text{eff}}$  correspond alors à la charge de son noyau  $Z_1$ . De plus, au lieu de considérer l'interaction d'un ion avec tout le cortège électronique d'un atome-cible, on considère l'interaction de l'ion avec un électron particulier d'un atome.

Le calcul classique coulombien sous estime la perte d'énergie moyenne par interactions inélastiques et ne suffit pas pour décrire les interactions ion-matière à très grande vitesse. Un calcul réaliste est obtenu par un traitement quantique en perturbation au

premier ordre (*PWBA, Plane Wave Born Approximation*)<sup>8</sup>. Ce traitement suppose des interactions violentes, *i.e.* des collisions dans lesquelles l'énergie transférée est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron considéré de la cible. Il y a alors ionisation. En considérant une diffusion purement coulombienne, la perte d'énergie électronique à grande vitesse s'écrit, dans le cas non relativiste, selon la formule de Bethe :

$$S_e = \left( -\frac{dE}{dx} \right)_e = N_A \Delta x \frac{4\pi Z_2}{m_e v^2} \left( \frac{Z_1 e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \ln \left( \frac{2m_e v^2}{\langle I \rangle} \right) \quad (1.16)$$

où :

$m_e$  est la masse de l'électron ;

$v$  est la vitesse de l'ion incident ;

$\langle I \rangle$  est un potentiel moyen d'ionisation de l'atome-cible. Une approximation de  $I$  est donnée par la relation empirique :  $I_{Z_2} \simeq 10 \times Z_2$  (avec  $I$  en eV)

L'équation (1.16) est valide : (i) quand l'ion incident est "nu" dans la matière, (ii) quand la vitesse de l'ion est supérieure à celle des électrons de la cible, au moins pour la majorité d'entre eux, (iii) si l'hypothèse de collisions binaires sur des atomes est valable. Souvent, pour prédire le comportement d'un ion à très grande vitesse, on utilise l'approximation :  $S_e \propto Z_1^2$ .

### 1.2.3.2 Ions de vitesse intermédiaire

Lorsque la vitesse d'un ion devient du même ordre de grandeur que la vitesse de ses électrons (*i.e.*  $v_{ion} \simeq v_B Z_1^{2/3}$ ), il est partiellement "habillé" car son temps de présence au voisinage des électrons des atomes du milieu traversé augmente et la probabilité de capturer un de ces électrons augmente aussi. Mais avant l'arrêt total de l'ion incident, étant donné qu'il a encore une certaine énergie cinétique, la probabilité qu'il perde à nouveau un électron est non nulle. Et ainsi de suite jusqu'à l'arrêt total de l'ion c'est-à-dire que son énergie cinétique devient nulle. On parle alors de "charge effective" celle-ci est plus faible que la charge initiale, et surtout, elle diminue beaucoup plus vite que la rapport  $1/v_{ion}^2$  augmente au fur et à mesure que la particule ralentit. Le pouvoir d'arrêt  $S_e$  est alors inférieur à celui prévu par la formule de Bethe (cf. Equation (1.16)).

---

8. Le traitement en perturbation au premier ordre (Born I), dans l'approximation PWBA (*Plane Wave Born Approximation*), consiste à représenter les états non liés (mouvement des noyaux et des électrons arrachés) par des ondes planes.

A ces vitesses, les traitements théoriques sont plus complexes car il faut tenir compte de la compétition entre les processus de perte et de capture d'électrons, appelé aussi phénomène d'**échange de charge**. Le noyau de l'ion est en partie écranté par ses propres électrons. La validité de la formule de Bethe s'étend à des ions de vitesses intermédiaires si la charge effective phénoménologique,  $Z^{eff}$ , satisfait à :

$$Z_1 - \overline{N}_1 \leq Z_1^{eff} \leq Z_1 \quad (1.17)$$

où :

$\overline{N}_1$  est le nombre moyen d'électrons de l'ion

En plus de la diminution de la charge de l'ion quand  $v_{ion}$  diminue, le transfert maximum  $T_{max} = 2m_e v_{ion}^2$  diminue aussi, de sorte que de plus en plus d'électrons de la cible ne peuvent plus être ionisés. Il en résulte que  $S_e$ , au lieu d'augmenter indéfiniment quand  $v$  diminue, passe par un maximum (le pic de Bragg). Dans ce domaine de vitesse, l'état de charge fluctue beaucoup (échange de charge). C'est un domaine difficile à prédire sur le plan théorique, qui nécessite de s'appuyer essentiellement sur les mesures expérimentales.

### 1.2.3.3 Ions de basse vitesse

Lorsque l'ion est animé d'une faible vitesse (*i.e.*  $v_{ion} \ll v_B Z_1^{2/3}$ ), il possède la plus grande partie de son cortège électronique. Les interactions entre les électrons des atomes-cibles et de l'ion incident doivent être considérées. Leur nuage électronique respectif se recouvre pour former une quasi-molécule et des réarrangements temporaires des orbitales électroniques se produisent au cours de l'interaction. La charge effective tend peu à peu vers zéro et devient nulle, son énergie cinétique aussi et l'ion incident s'implante dans la matière. Le pouvoir d'arrêt électronique est proportionnel à la vitesse de l'ion et s'écrit, selon le modèle de Lindhard [28] :

$$S_e = \left( -\frac{dE}{dx} \right)_e = N_A \Delta x 8\pi \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} r_B \frac{Z_1^{7/6} Z_2}{\left( Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3} \right)^{3/2}} \frac{v}{v_B} \quad (1.18)$$

où  $r_B = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \frac{\hbar^2}{m_e}$  est le rayon de Bohr.

Dans cette gamme de vitesse, le pouvoir d'arrêt électronique est négligeable par rapport au pouvoir d'arrêt nucléaire.

#### 1.2.3.4 Endommagements créés par excitation électronique, processus inélastiques à très haute énergie

L'apparition d'un endommagement induit par les processus inélastiques dépend fortement de la structure électronique du matériau-cible : les isolants sont beaucoup plus sensibles aux processus d'ionisation et d'excitation induits par des ions lourds de haute énergie que les semi-conducteurs ou les métaux.

Lors de leur passage dans le matériau, les ions lourds rapides déposent de l'énergie par interactions inélastiques (plusieurs keV par nm). Avec une telle densité de dépôt d'énergie, une grande partie des électrons est excitée le long de la trajectoire de l'ion, ce qui induit la formation d'un cylindre électrostatique instable et l'émission d'électrons secondaires. Cette forte densité d'ionisation conduit à la création d'un volume fortement endommagé, dont la morphologie dépend du pouvoir d'arrêt électronique des ions, c'est-à-dire principalement leur masse et leur vitesse. On peut mentionner l'exemple décrit dans l'article de Toulemonde [40] sur  $Y_3Fe_5O_{12}$  irradié avec des ions d'une énergie égale à 12 MeV/A :

- pour  $S_e < 4,5 \text{ keV.nm}^{-1}$ , aucune trace n'est formée ;
- pour  $4,5 < S_e < 7 \text{ keV.nm}^{-1}$ , des défauts sphériques sont créés, d'un rayon de l'ordre de 1,5 nm ;
- pour  $7 < S_e < 20 \text{ keV.nm}^{-1}$ , les défauts sphériques percolent pour former des défauts cylindriques discontinus, d'un rayon de l'ordre de 1,5 nm ;
- pour  $S_e > 20 \text{ keV.nm}^{-1}$ , des traces cylindriques et continues sont observées en microscopie, avec un rayon augmentant avec  $S_e$ .

Ces résultats peuvent être généralisés à un grand nombre de matériaux irradiés avec des ions de haute énergie. Toutefois, la nature du coeur de la trace formée pour des grandes valeurs de  $S_e$  dépend du type de matériau considéré. Ce coeur peut présenter une structure proche de celle du matériau vierge (plus ou moins désordonné), ou peut avoir subi une transformation structurale importante telle que l'amorphisation.

Différentes approches ont été développées pour expliquer les réarrangements atomiques qui conduisent à la formation de traces latentes par excitation électronique.

D'après le modèle de **l'explosion coulombienne** [41], l'ionisation produite le long de la trajectoire de la particule incidente entraîne localement une forte répulsion électrostatique entre les atomes, ce qui induit une désorganisation structurale.

Dans le modèle de la **pointe thermique** [42], l'énergie des électrons est dissipée sous forme d'énergie thermique, ce qui aboutit à la fusion locale du matériau. Cette

augmentation brusque de la température s'effectue en deux étapes : (1) la thermalisation de l'énergie déposée le long de la trajectoire *via* les excitations électroniques et (2) le transfert de chaleur au réseau atomique par les interactions électrons-phonons. Un refroidissement brutal, assimilable à une trempe rapide, conduit aux transformations structurales observées, c'est-à-dire la création d'une zone désordonnée, qui peut, sous certaines conditions, être amorphe.

Les temps caractéristiques d'interaction des particules rapides avec la matière sont de l'ordre de  $10^{-15}$  s. La création de défauts résultant de cette interaction intervient sur une échelle de temps comprise entre  $10^{-13}$  s et  $10^{-6}$  s. Les principes de la thermodynamique ne peuvent généralement pas être appliqués pour des temps si courts.

### 1.2.3.5 Simulations des dommages électroniques à l'aide du logiciel SRIM

L'exemple donné sur la figure 1.15 est issu d'une simulation des ions plomb de 900 MeV dans SiC, la densité de SiC retenue est de  $3,21 \text{ g/cm}^3$  et les énergies seuil de déplacement sont de 25 et 35 eV pour Si et C respectivement dans SiC [39] et 20 et 35 eV pour Si et C selon Debelle [43].

En résumé, les processus élastique et inélastique conduisent à des modifications à l'échelle microscopique (défauts ponctuels) et macroscopique (polygonisation, gonflement, transitions de phase, fracture...). Les défauts formés, activés thermiquement, peuvent migrer et conduire à la création de défauts étendus (telles les dislocations). Le stade d'endommagement le plus important est atteint avec l'amorphisation du matériau. Par ailleurs, chaque défaut élémentaire (interstitiel ou lacune) est entouré d'une zone à l'intérieur de laquelle la présence de tout défaut antagoniste (lacune ou interstitiel) conduit à une recombinaison spontanée. Ce mécanisme limite le taux de production de défauts, même à température ambiante. Ce phénomène de guérison spontanée peut être accéléré quand l'irradiation est réalisée à haute température. Un matériau qui ne s'amorphise pas à la température ambiante, ne s'amorphisera donc pas à plus à haute température.

### 1.2.4 Les modèles d'endommagement

De nombreux modèles phénoménologiques ont été développés pour rendre compte de l'endommagement observé expérimentalement dans les solides irradiés. La première description (et la plus générale) a été proposée par Gibbons [44], qui suppose que la

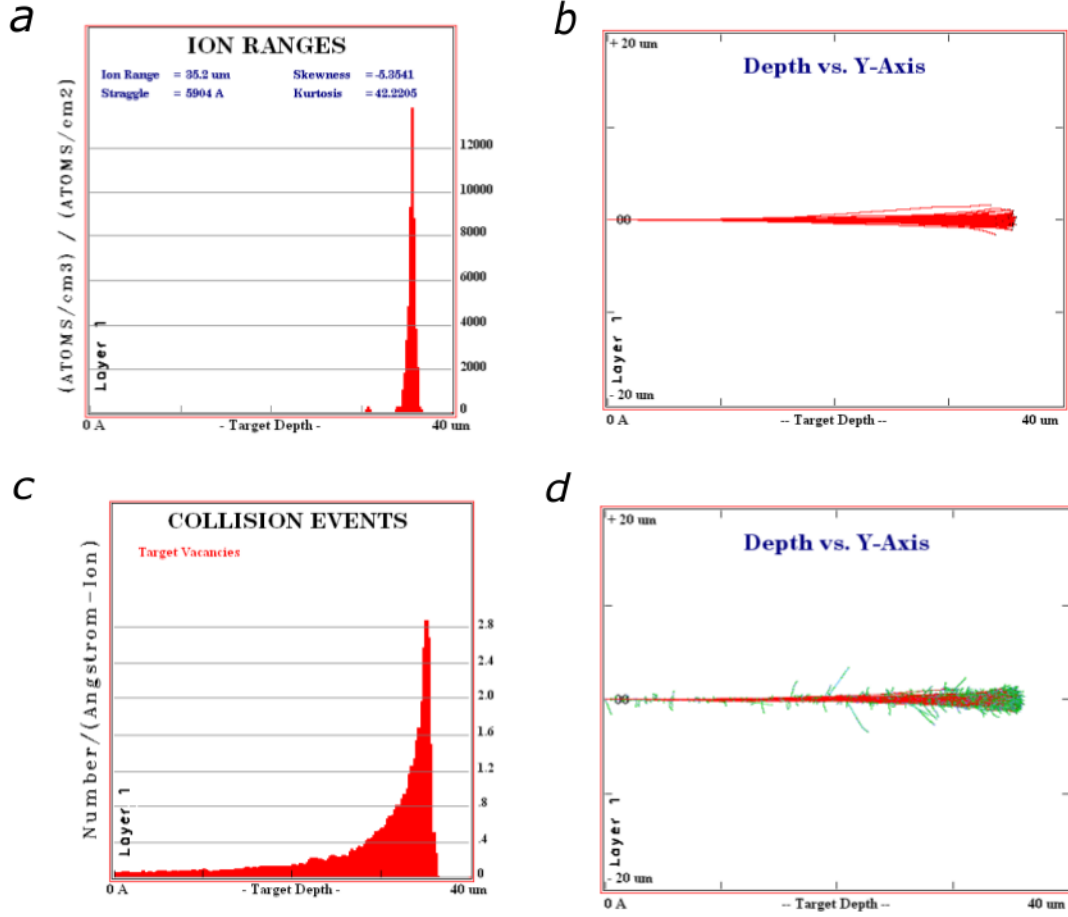


FIGURE 1.15 – Exemples de résultats obtenus par SRIM [29] pour des ions plomb de 900 MeV envoyés dans du SiC. a) un profil d'implantation des ions, b) Vue en coupe longitudinale de la distribution des dommages créés (calcul rapide) par les ions qui arrivent par la gauche et pénètrent dans SiC à une profondeur correspondant au parcours des ions, c) Distribution du nombre de lacunes créées  $N_{\text{TRIM}}$  en fonction de la profondeur, nombre utile dans le calcul des dpa, d) idem b) mais avec un calcul plus détaillé prenant en compte les cascades de collisions.

variation de la quantité de défauts accumulés pendant l'irradiation ( $f_D$ ) en fonction de la fluence ( $\Phi$ ) suit l'équation générale :

$$f_D = f_D(\infty) \left[ 1 - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(\sigma\Phi)^k}{k!} \exp(-\sigma\Phi) \right] \quad (1.19)$$

où :

$f_D(\infty)$  est la valeur de  $f_D$  mesurée à saturation, *i.e.* pour de fortes fluences d'ions (par exemple  $f_D = 1$  dans le cas où l'irradiation mène à l'amorphisation de la couche irradiée) ;

$\sigma$  est la section efficace de création de défauts ;



$n$  est le nombre d'impacts d'ions nécessaire pour créer un endommagement dans le matériau.

En fait, les résultats prévus par le modèle de Gibbons reposent principalement sur la valeur du paramètre  $n$ . Les deux cas extrêmes sont schématisés sur la figure 1.16. Pour  $n=1$ , qui correspond au modèle d'impact direct (DI : Direct Impact), chaque ion incident crée un désordre permanent dans un volume limité de la cible (pouvant être une cascade de collisions dans le cas d'irradiations avec des ions de basse énergie ou une trace cylindrique avec des ions de haute énergie). Dans ce cas, l'équation générale 1.19 se réduit à :

$$f_D = f_D(\infty)[1 - \exp(-\sigma\Phi)] \quad (1.20)$$

Cette équation a été utilisée par de nombreux auteurs pour rendre compte des résultats expérimentaux obtenus plus particulièrement dans le domaine de l'excitation électronique.

Pour  $n \gg 1$ , qui correspond au modèle d'accumulation de défauts (DA : Defect Accumulation), la formation de défauts est contrôlée par la probabilité qu'un très grand nombre d'ions atteigne un volume non perturbé du cristal, de sorte que la cinétique d'endommagement est très retardée par rapport au processus DI.

D'autres modèles ont ensuite été établis pour rendre compte des cinétiques expérimentales d'endommagement conduisant à l'amorphisation d'un matériau irradié [45, 46]. Plus complexes que la description de Gibbons, ces modèles tiennent compte de mécanismes multiples qui interviennent dans le processus d'amorphisation et sont généralement basés sur une combinaison des descriptions DI et DA. Les deux modèles les plus utilisés sont décrits ci-dessous et illustrés sur la figure 1.16 :

- le **modèle de recouvrements de cascades (CO : Cascade Overlap)**

implique qu'un certain nombre de recouvrements de cascades est nécessaire pour créer localement une concentration critique de défauts au-dessus de laquelle se produit l'amorphisation [46]. Le cas spécifique d'un double recouvrement de cascades est souvent utilisé. Il permet en effet de simuler les cinétiques expérimentales pour un grand nombre de matériaux dont l'évolution de la fraction amorphe en fonction de la fluence présente une forme sigmoïdale. L'équation qui régit ce modèle s'écrit :

$$f_a = 1 - \left[ (1 + \sigma_t\Phi + \frac{\sigma_t^2\Phi^2}{2} \exp(-\sigma_t\Phi)) \right] \quad (1.21)$$

où :

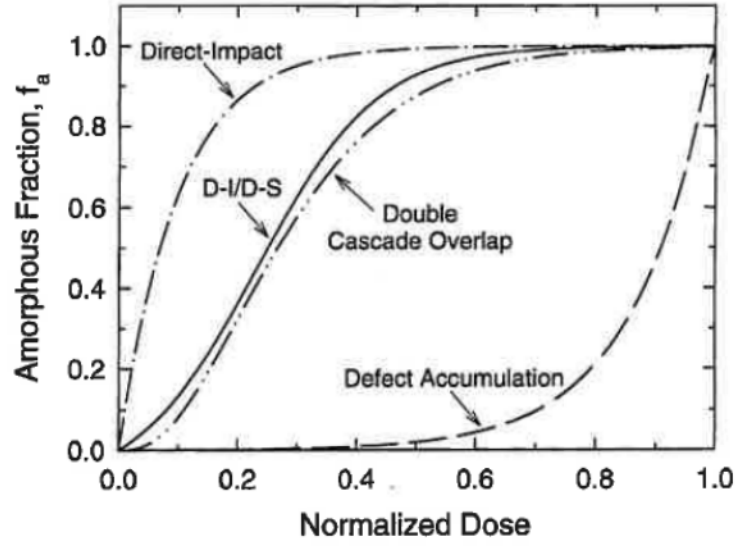


FIGURE 1.16 – Cinétique d'endommagement illustrée pour différents modèles : Impact Direct (DI), Defect Accumulation (DA), recouvrement de cascades ou Cascade Overlap (CO) et Impact Direct/Défauts Stimulés (DI/DS) [45, 46]

$f_a$  est la fraction amorphe ;

$\sigma_t$  est la section efficace d'endommagement total ;

On peut noter que ce modèle se rapproche de celui de Gibbons avec  $n=2$ .

- le **modèle d'impact direct et de transformation stimulée par les défauts (DI/DS : Direct-Impact/Direct-Stimulated)** [45], où l'amorphisation se produit à la fois par un processus d'impact direct et par la production de défauts à l'interface cristal/amorphe. Cette dernière description rend compte de la croissance de l'amorphisation du matériau stimulée à l'interface cristal/amorphe par les défauts induits, les recouvrements de cascades et les ions implantés. L'équation régissant ce modèle s'écrit :

$$f_a = 1 - \frac{(\sigma_a + \sigma_s)}{(\sigma_s + \sigma_a \exp[(\sigma_a + \sigma_s)\Phi])} \quad (1.22)$$

où :

$\sigma_s$  est la section efficace d'amorphisation stimulée ;

$\sigma_a$  est la section efficace d'amorphisation.

### 1.2.5 Multi-Step Damage Accumulation

Pour rendre compte des résultats expérimentaux obtenus lors des irradiations à basse et haute énergie pour les matériaux étudiés dans ce travail de thèse, nous avons utilisé un nouveau modèle nommé Multi-Step Damage Accumulation (MSDA) [47, 48] qui se démarque notamment des modèles décrits précédemment, dans cette section. Les résultats obtenus avec le modèle MSDA ont été comparés avec ceux obtenus en utilisant le modèle DI-DS dans cette étude pour la cinétique d'endommagement du carbure de silicium.

Les nombreux modèles phénoménologiques antécédent à MSDA reposent généralement sur l'hypothèse que l'endommagement d'un volume donné d'un cristal irradié résulte du passage d'un ou plusieurs ( $n$ ) ions dans ce volume particulier [44]. En outre, l'intégralité de ces modèles suppose que l'accumulation des défauts suit un processus en une seule étape, continue sur tout le déroulement de l'irradiation, quel que soit le nombre de mécanismes de création de défauts impliqués. Par ailleurs, ces modèles considèrent que les processus d'endommagement se produisent à une échelle microscopique (de la taille d'une cascade de collisions à basse énergie ou d'une trace à haute énergie), ce qui implique que la formation des défauts serait indépendante des propriétés macroscopiques du matériau. Cependant, il a été fréquemment observé que l'endommagement généré dépend fortement des caractéristiques globales du matériau, telles que l'épaisseur de la région endommagée ou la taille des grains pour les polycristaux, ce qui n'est pas pris en compte dans les modèles précédents [49, 50].

Le modèle MSDA tente de remédier aux objections formulées ci-dessus. Il repose sur l'hypothèse que la création de défauts résulte d'une série de réorganisations atomiques déclenchées par des sollicitations d'ordre microscopique et/ou macroscopique. Chaque nouvelle étape se produit lorsque la structure du matériau irradié est déstabilisée par les défauts accumulés, c'est-à-dire lorsque cette structure devient énergétiquement moins favorable qu'une autre configuration atomique. Notons que l'énergie d'un cristal endommagé est généralement toujours supérieure à celle d'un cristal vierge. Néanmoins, parmi toutes les configurations atomiques possibles des défauts, l'une d'entre elles présente une énergie libre plus basse que les autres. Ainsi, le modèle suppose que chaque impact d'ion conduit à la transformation d'un volume du cristal vers une nouvelle configuration atomique qui, en dépit d'être métastable, présente une énergie libre minimale dans les conditions d'irradiation. Le concept de ce modèle ne se limite pas seulement à la description du processus d'amorphisation [45], mais peut s'étendre aux autres transformations

structurales qui se produisent durant l'irradiation. Ce modèle est en outre basé, dans une version simplifiée, sur le mécanisme d'impact direct, qui suppose que chaque impact d'ion entraîne le réarrangement des atomes dans le volume de matière traversé. Dans les régimes de pouvoir d'arrêt étudiés, le volume transformé par l'impact d'une particule correspond à une cascade de collisions pour les ions de basse énergie et "correspondrait" à une trace pour les ions de grande énergie. La migration des défauts à courte distance peut également influencer le résultat, en augmentant de manière significative, le volume de matière transformée.

Selon les hypothèses décrites ci-dessus, l'équation représentant les séquences d'accumulation de défauts dans les cas les plus complexes, c'est-à-dire impliquant des processus à plusieurs étapes, peut s'exprimer de la façon suivante. La première étape, qui décrit la transformation d'un cristal sans défaut vers une structure partiellement endommagée, s'écrit :

$$\eta_1 = \eta_1^{sat} [1 - \exp(-\sigma_1 \Phi)] \quad \text{pour } 0 < \Phi < \Phi_1 \quad (1.23)$$

où :

- $\eta_1$  est le taux d'endommagement (représenté dans notre étude par  $f_D$  ou  $\epsilon_N$ ) dans la première étape ;
- $\eta_1^{sat}$  est le taux d'endommagement à saturation dans la première étape ;
- $\sigma_1$  est la section efficace d'endommagement ;
- $\Phi$  est la fluence d'irradiation.

L'endommagement généré par l'impact d'ions supplémentaires mène à la déstabilisation de la structure désordonnée initiale et conduit à une nouvelle transformation structurale, qui marque la deuxième étape. La seule différence avec la transformation précédente est que le paramètre décrivant le taux de défauts cumulés varie de  $\eta_1^{sat}$  à  $\eta_2^{sat}$ , c'est-à-dire de la saturation à la fin de l'étape 1 vers la saturation à la fin de l'étape 2. Cette équation s'écrit alors :

$$\eta_2 = \eta_1^{sat} + (\eta_2^{sat} - \eta_1^{sat}) [1 - \exp(-\sigma_2 (\Phi - \Phi_1))] \quad \text{pour } \Phi_1 < \Phi < \Phi_2 \quad (1.24)$$

D'une manière générale, on peut étendre la représentation ci-dessus à une expression plus globale qui décrit la transformation de l'étape  $i - 1$  vers l'étape  $i$  :

$$\eta_i = \eta_{i-1}^{sat} + (\eta_i^{sat} - \eta_{i-1}^{sat}) [1 - \exp(-\sigma_i (\Phi - \Phi_{i-1}))] \quad \text{pour } \Phi_{i-1} < \Phi < \Phi_i \quad (1.25)$$

L'équation finale, qui définit une série de transformations se produisant en plusieurs étapes, est ainsi la somme de chaque étape individuelle  $m$  décrite par les équations 1.23

à 1.25 :

$$\eta = \sum_{i=1}^m (\eta_i^{sat} - \eta_{i-1}^{sat}) G[1 - \exp(-\sigma_i(\Phi - \Phi_{i-1}))] \quad (1.26)$$

où :

$G$  est une fonction *ad hoc* qui transforme les valeurs négatives en 0 et laisse les valeurs positives inchangées.

Il est important de noter que, dans cette nouvelle approche, les paramètres clés des processus déterminants, c'est-à-dire les forces déclenchant les transformations structurales et modifiant la structure du matériau à la fin de chaque étape, peuvent être expérimentalement identifiés et reliés au modèle. En outre,  $\eta$  varie en fonction de  $(\Phi - \Phi_i)$ , ce qui implique que l'endommagement suit un processus discontinu dans lequel des mécanismes variés peuvent se produire aux différentes étapes de l'irradiation, c'est-à-dire au-dessus de fluences-seuil  $(\Phi_i)$ . Bien que l'équation 1.26 reproduise bien la cinétique d'accumulation des dommages dans plusieurs cas, son principal inconvénient est qu'elle repose sur l'ensemble de l'endommagement et non sur la contribution individuelle de chaque étape. Pour répondre à cette attente, Jagielski et Thomé ont proposé une extension du modèle MSDA, que l'on notera MSDA2 [51] qui obéit à la loi :

$$\eta = \sum_{i=1}^{m-1} \left\{ \eta_i^{sat} G[1 - \exp(-\sigma_i(\Phi - \Phi_i))] \times \prod_{k=1}^{i-1} [\exp(-\sigma_{k+1}(\Phi - \Phi_{k+1}))] \right\} + \eta_m^{sat} G[1 - \exp(-\sigma_m(\Phi - \Phi_m))] \quad (1.27)$$

Nous avons utilisé ce modèle pour reproduire les cinétiques d'endommagement dans les carbures. Les modèles de Gibbons et DI/DS présentent une dépendance continue  $\phi$  avec la fluence d'irradiation. Ce comportement implique que chaque mécanisme décrit par ces modèles opère dès le début de l'irradiation. Au contraire, le modèle MSDA2 est basé sur le concept d'une dépendance par rapport à l'accumulation de dommages discontinue en proposant  $(\Phi - \Phi_i)$  où  $\Phi_i$  est la fluence seuil au-delà de laquelle une nouvelle configuration de défauts est mise en évidence.

# Chapitre 2

## Les carbures de zirconium et de titane

### 2.1 Propriétés des carbures

#### 2.1.1 Structure cristallographique

Sont présentées ici, les différentes caractéristiques cristallographiques des carbures considérés dans ce document  $\text{TiC}$  et  $\text{ZrC}$ . Ces composés sont des carbures des métaux de transition du groupe IV du tableau de Mendeleïev et cristallisent en une structure cubique face centrée type  $\text{NaCl}$  (encore appelé *Rocksalt structure*, groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ). Les gros atomes métalliques forment un réseau compact et les plus petits atomes de carbone occupent les sites octaédriques comme le montre la figure 2.1. Si on substitue les atomes de  $\text{Zr}$  par  $\text{Ti}$ , on a la même structure pour  $\text{TiC}$ .

Les phases stables de  $\text{ZrC}_x$  existent dans une grande plage de stoechiométrie jusqu'à 50% de lacunes  $\text{ZrC}_{0.55}$  à  $\text{ZrC}_{0.98}$  comme le montre la figure 2.2 [52]. Les composés purement stoechiométriques Métal-C n'existent pas en général. Le sous-réseau carbone est très souvent partiellement lacunaire.

La plus courte distance entre les atomes métal-métal est environ 30% plus grande que dans les métaux purs  $\text{Zr}$  ou  $\text{Ti}$ . De manière générale, on peut voir sur la figure 2.2 que le paramètre de maille augmente avec le rapport  $\text{C}/\text{Zr}$ , avec un maximum pour la valeur  $\text{ZrC}_{0.8}$  puis une décroissance jusqu'à  $\text{ZrC}_{1.0}$ . Ramqvist [53] a expliqué de manière qualitative ce phénomène d'augmentation puis décroissance par la compétition entre cette expansion due à l'augmentation de la concentration en interstitiels de carbone et l'espace nécessaire pour les accueillir et la contraction de la maille par une augmentation des forces de liaison due à la liaison métal-C partiellement covalente. Samsonov *et al.* [54] explique ce comportement par une modification des liaisons chimiques dans

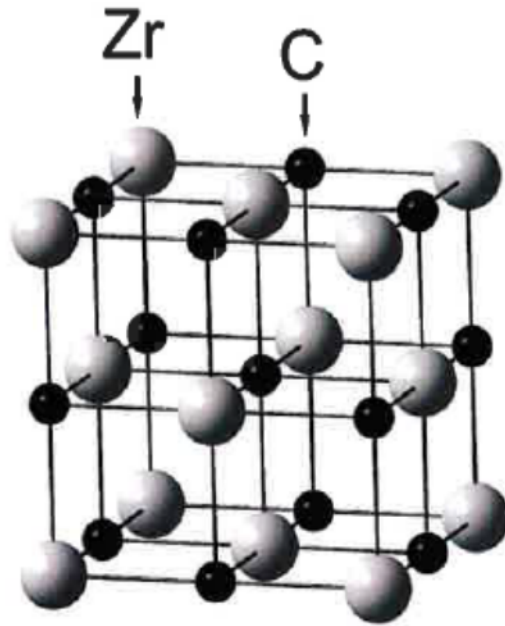


FIGURE 2.1 – Structure cristallographique de ZrC stœchiométrique.

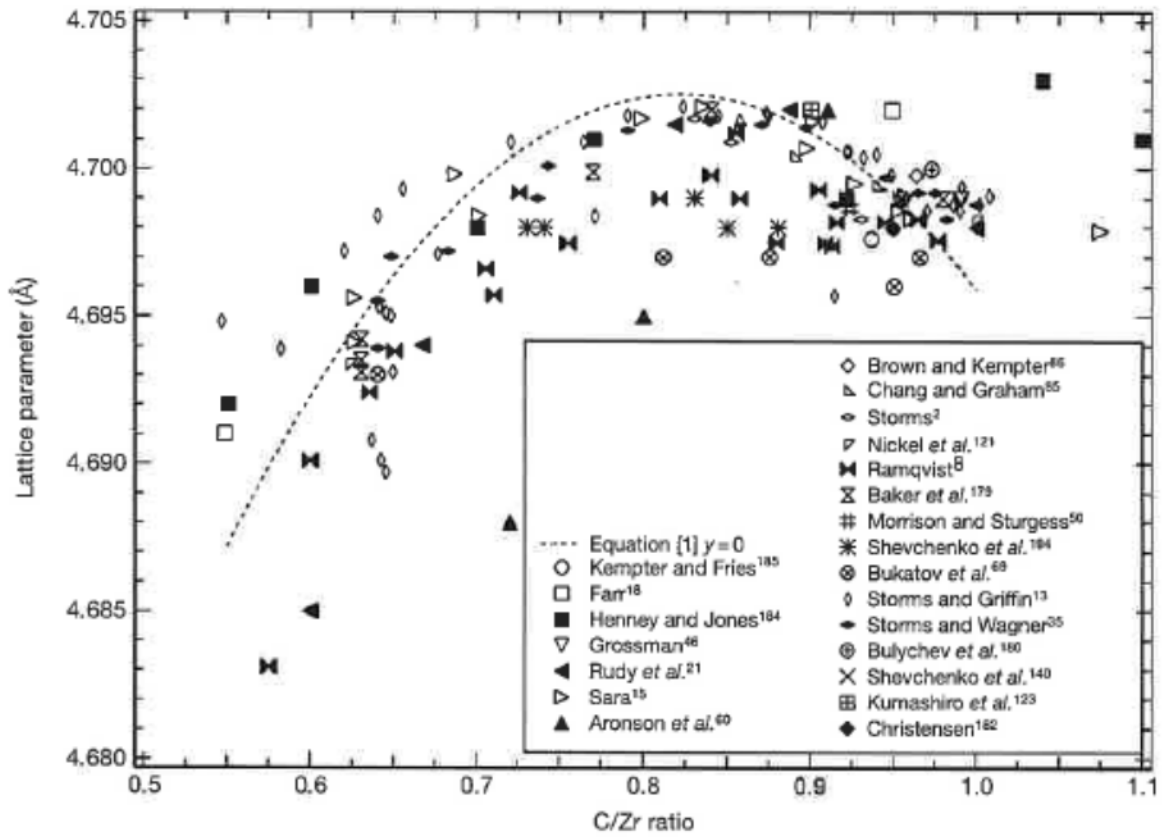


FIGURE 2.2 – Evolution du paramètre de maille en fonction du rapport C/Zr [52].

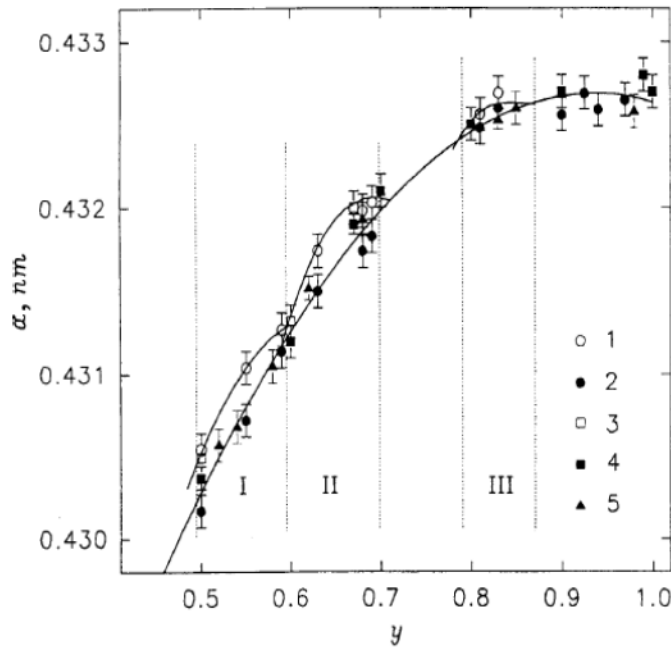


FIG. 1. Dependence of the period  $a_{B1}$  of the basis crystal lattice on the composition of the titanium carbide sample,  $TiC_y$ , in the quenched, disordered (2, 4, 5) and annealed, ordered (1, 3) states: 1, 2 — samples prepared by sintering Ti together with  $TiC_{0.94}$ ; 3, 4 — samples prepared by sintering a mixture of Ti and C; 5 — samples prepared by hot pressing of Ti together with  $TiC_{0.98}$ ; I, II, III — existence regions of ordered phases of  $Ti_2C$ ,  $Ti_3C_2$ , and  $Ti_4C_5$ , respectively.

FIGURE 2.3 – Evolution du paramètre de maille de  $TiC_y$  en fonction de la teneur en C notée  $y$  [55].

le réseau en fonction de la teneur en carbone, sur les courbes avant le maximum, les liaisons métalliques Zr-Zr prédominent sur les liaisons covalentes Zr-C. Au-delà de ce maximum, les liaisons covalentes sont majoritaires et il se produit une contraction de la maille.

Les phases stables  $TiC_x$  existent également dans une grande plage de stœchiométrie jusqu'à 50% de lacunes ( $TiC_{0.5}$  à  $TiC_{0.97}$ ). Les rapports de taille des atomes (carbone/métal) varient de 0,48 à 0,52. En effet, les rayons des atomes sont pour le carbone de 0,772 Å, le titane 1,467 Å et le zirconium 1,597 Å. On obtient alors des paramètres de maille respectifs de 4,326 Å pour  $TiC$  et de 4,698 Å pour  $ZrC$ . Ces valeurs ont été redéterminées par diffraction des rayons X dans le chapitre 4, on trouve pour  $TiC$  vierge  $a_{TiC}=4,32923$  Å (correspondant à une stœchiométrie meilleure que  $TiC_{0.95}$  d'après la figure 2.3 et  $a_{ZrC}=4,70125$  Å pour  $ZrC$  vierge (correspondant à une stœchiométrie meilleure que  $ZrC_{0.95}$  d'après la figure 2.2). Les composés de  $TiC$  et  $ZrC$  sont alors des réseaux métalliques cubique face centrée où les atomes de carbone se placent dans des sites interstitiels pour former un sous-réseau non métallique. Les lacunes de carbone natives sont alors perçues comme des lacunes sur le sous-réseau métalloïde, influant très



peu le sous-réseau métallique. Pour chaque stœchiométrie l'atome métallique possède des environnements cristallins différents. Cela implique une modification des énergies de liaison dans ces matériaux et donc modifie de façon notable leurs propriétés physiques.

### 2.1.2 Liaison chimique et structure électronique

La nature des liaisons chimiques dans  $\text{TiC}_x$  et  $\text{ZrC}_x$  n'est pas complètement comprise. En effet, ces carbures bénéficient d'une combinaison de liaisons chimiques à la fois ioniques, covalentes et métalliques qui leur confère des propriétés physiques particulières. Le carbone (C) dont les électrons de valence occupent les orbitales s- et p- et les métaux M (Ti et Zr) dont les électrons de valence occupent les orbitales d- peuvent participer aux liaisons et contribuer aux liaisons solides M-C ainsi qu'aux liaisons M-M, favorisées quand le carbone interstitiel cède un de ses électrons aux atomes de métal [56]. L'existence de liaisons M-C conduit à l'apparition d'octaèdres qui constituent la structure élémentaire de ces solides et contribuent au renforcement de ces liaisons M-M d'où un module d'Young et un point de fusion élevés. Les différentes liaisons chimiques ci-après sont décrites brièvement :

- **Les liaisons ioniques** se forment par le transfert d'un électron de valence entre deux atomes. Il en résulte un ion positif et un ion négatif d'où une attraction électrostatique entre ces ions de charge opposée. Une large différence en électronégativité (tendance pour un élément de capturer un électron pour former un ion négatif) favorise les liaisons ioniques. On a comme valeur pour Ti (1,5) ; Zr(1,4) et pour le C(2,5) soit une différence en électronégativité pour les composés TiC égale à 1 soit 18% de liaisons ioniques d'après Pierson *et al.* [57] et pour ZrC égale à 1,1 soit environ 20% de liaisons ioniques d'après le même auteur.
- **Les liaisons covalentes** sont, quant à elles, formées par un partage entre électrons (plutôt qu'un transfert). Typiquement deux atomes proches se partagent un électron pour former une paire d'électrons. Ce sont des liaisons solides. C'est à ce type de liaisons que TiC et ZrC doivent entre autre leur grande dureté.
- Dans le cas des **liaisons métalliques**, on considère les atomes comme ionisés, avec un ion positif dans le réseau cristallin. Les électrons sont délocalisés et sont donc susceptibles de se déplacer librement à travers le réseau. Les liaisons métalliques sont prépondérantes dans les carbures interstitiels. La présence de ces liaisons expliquent pourquoi les propriétés électriques, magnétiques et optiques sont très proches de celles des métaux.

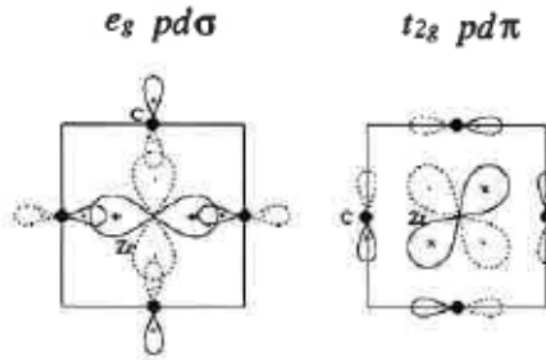
	Z	1s	2s2p	3s3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s
Si	14	2	8	4						
Ti	22	2	8	8	2	2				
Zr	40	2	8	8	10	2	6	2		2
C	6	2	4							

TABLE 2.1 – Structure électronique des différents éléments Si, Ti, Zr et C

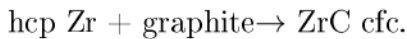
### Cas de ZrC

La configuration électronique de la couche de valence d'un atome isolé de Zr est  $5s^2 4d^2$ .

En phase cristalline, les électrons  $s$  peuvent s'échanger avec les orbitales  $p$  (du carbone) et  $d$  du métal pour occuper des états liés avec les électrons des atomes voisins. Dans les configurations "cubique face centrée (cfc)" de ZrC, l'hybridation des orbitales  $s$ ,  $p$  et  $d$  mène à des configurations liantes  $e_g$  et anti-liantes  $t_{2g}$  représentées sur la figure 2.4 :

FIGURE 2.4 – Type de liaisons dans du  $\text{ZrC}_x$  cfc pur [30].

Une indication sur la force des liaisons nucléaires dans ZrC est la grande énergie de formation de ZrC, en effet il faut 2,14 eV/paire pour réaliser la réaction suivante :



Par comparaison, l'énergie de formation de SiC n'est que de 0,64 eV/paire. Ces valeurs plus les changements dans les contraintes élastiques données dans la référence de Li *et al.* [30] suggèrent la présence de liaisons fortes et très dépendantes des angles entre le zirconium et le carbone. ZrC (cfc) est principalement constitué de liaisons covalentes fortes, type  $pd\sigma$  mais aussi de liaisons légèrement métalliques type  $pd\pi$ , dans une moindre mesure, comme montré dans la figure 2.4. Les liaisons ioniques ainsi que les liaisons métalliques  $dd\sigma$  sont très faibles dans ZrC.

Composés (structure)	Si	6H-SiC (hex.)	Ti (hex.)	TiC (cub.)	Zr (hex.)	ZrC (cub.)
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	2,32	3,21	4,54	4,93	6,51	6,9
Point de fusion en °C	1414	2545	1660	3067	1850	3420
Conductivité thermique à 20°C (W/m.K)	148	41,0	21,9	21,0	22,7	20,5
Thermal expansion à 20°C ( $\times 10^{-6}$ /°C)		5,12	8,5	7,4	5,85	6,7
Chaleur spécifique à 298 °K (J/mole.K)	19,78	27,69	25,05	33,8	25,36	37,8
Module d'Young (GPa) à 20°C	107	475	114	410-510	68	350-440
Ténacité (MPa.m <sup>1/2</sup> )		5		3,1		2,5

TABLE 2.2 – Propriétés thermiques des différents éléments Si, Ti, Zr et leurs carbures respectifs.

### Cas de TiC

La configuration électronique de la couche de valence d'un atome isolé de Ti est  $4s^2 3d^2$ . Dans TiC, les liaisons de type  $pd\sigma$  entre le C et Ti sont purement covalentes. Les liaisons  $pd\pi$  entre C et Ti sont légèrement métalliques ce qui explique le fait que TiC soit conducteur. Les liaisons métalliques Ti-Ti  $dd\sigma$  jouent un rôle mineur dans la conductivité électrique. L'influence de ces liaisons métalliques augmente seulement quand le carbone diminue (TiC sous-stoechiométrique).

### 2.1.3 Propriétés thermiques et mécaniques

Nous avons vu que les carbures, envisagés pour le nucléaire de demain, se devaient d'être résistants à haute température (avoir un point de fusion élevé  $> 2000^\circ\text{C}$ ), avoir une conductivité thermique adéquate ( $> 10 \text{ W/m.K}$ ) et une ténacité importante pour supporter les contraintes mécaniques ( $> 12 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ), ainsi qu'une résistance suffisante face aux défauts induits par les hauts flux de neutrons (gonflement limité  $< 2 \%$  sur toute la durée de vie d'un réacteur  $\sim 80 \text{ dpa}$ ). Nous avons tenté, dans les paragraphes suivants, de détailler ces différentes propriétés. De manière générale, les carbures des métaux de transition du groupe IV ont toujours un point de fusion supérieur à celui du métal pur considéré. Nous avons présenté à titre comparatif les différentes propriétés thermiques pour Ti, Zr et même Si dans le tableau 2.2.

Toutes ces céramiques monolithiques SiC, TiC et ZrC présentent une bonne conductivité thermique et des points de fusion élevés. Elles possèdent des caractéristiques de résistance aux hautes températures intéressantes. Ces céramiques possèdent également des sections efficaces de capture neutronique faibles c'est-à-dire qu'elles seraient transparentes aux neutrons (très peu d'interaction) pendant le fonctionnement du réacteur. Un des défauts de ces céramiques est leur ténacité qui est relativement faible  $3,1 \text{ MPa.m}^{1/2}$  pour TiC et  $2,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$  pour ZrC (à titre comparatif celle du zircaloy varie de 15 à  $45 \text{ MPa.m}^{1/2}$  selon l'AIEA). Ces céramiques sont donc fragiles, elles se cassent brutalement sans déformation plastique. Une manière d'améliorer leur résistance mécanique

serait d'envisager des céramiques nanostructurées ou des composites à matrice céramique CMC ( $\text{SiC-SiC}_f$ ). En effet ces CMC de SiC possèdent une ténacité multipliée par 6 par rapport au SiC monolithique. En revanche, le problème des CMC est leur porosité (parfois plus de 15%) qui diminue la conductivité thermique et l'étanchéité aux produits de fission. En effet, après irradiation aux neutrons le  $\text{SiC-SiC}_f$  perd sa conductivité thermique [58,59] essentiellement à cause de l'amorphisation du SiC. Afin de réduire cette porosité et ainsi d'augmenter la conductivité thermique, les services matériaux (du CEA entre autres) explorent de nouveaux concepts d'élaboration (matériau fibré). Il est aussi envisagé d'utiliser d'autres céramiques monolithiques telles que TiC et ZrC.

## 2.2 Etat de l'art sur le comportement des carbures sous irradiation

### 2.2.1 TiC

Des couches minces de  $\text{TiC}_{0,93}$  orientées  $\langle 100 \rangle$  ont été irradiées aux électrons de 100 keV à température ambiante et à un flux de  $10^{19}$  électrons/cm<sup>2</sup>/s pendant 215 minutes (0,002 dpa/s) [60]. Cette irradiation a induit l'apparition d'une superstructure ordonnée cubique  $\text{TiC}_{0,5}$  ainsi que du graphite. La première irradiation aux ions de TiC a été réalisée par Hojou et ses collaborateurs [61–63]. Un faisceau d'ions de faible énergie (20 keV–25 keV) d'hydrogène et deutérium a été utilisé à une température de 18K, l'évolution de la microstructure a été suivie par des observations in-situ en Microscopie Electronique en Transmission (MET). L'irradiation à la fluence  $10^{17}$ cm<sup>-2</sup> aux ions hydrogène révèle une amorphisation du TiC tandis que celle avec le deutérium à la fluence  $4,5 \times 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> n'amorphise pas le matériau. Ceci est probablement dû à la difficulté de créer des liaisons Ti-D et/ou C-D. En effet, les liaisons créées Ti-H et C-H empêchent la recombinaison des défauts d'irradiation ce qui favorise une amorphisation du matériau [61,62]. Des irradiations aux ions hélium de 20 keV ont été menées depuis la température ambiante jusqu'à 1423K, après une pré-implantation d'hydrogène de 25 keV ou avec un double faisceau d'ions simultané (He+H). La fluence d'ions hélium variait de  $1,5$  à  $9 \times 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> avec un flux de  $2,5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>/s. Aucune amorphisation n'est détectée. En revanche des bulles d'hélium se forment mais la croissance des bulles est limitée à 1-2 nm à température ambiante et 7-8 nm à 1423K. Des irradiations aux protons ont été conduites à trois doses différentes (0,17 , 0,34 et 0,80 dpa) et à trois tempéra-

tures (600°C, 800°C, et 900°C), des observations après irradiation ont été faites au MET pour évaluer les dégâts d'irradiation et les changements de microstructure [13]. Ils ont observé la formation d'aggrégats de défauts principalement des boucles de dislocations de Frank non fautées. De plus, l'évolution de la taille des boucles et leur densité en fonction de la température suggère un accroissement de la mobilité des lacunes au delà de 800°C à cause du réarrangement des lacunes de carbone dans le sous-réseau Ti.

### 2.2.2 ZrC

La première irradiation de  $\text{ZrC}_{0.96}$  a été réalisée avec des neutrons rapides ( $E > 1$  MeV) par Taubin [64, 65] jusqu'à la fluence de  $4 \times 10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>. Deux flux différents avaient été choisis :  $4,8 \times 10^{14}$  and  $3,3 \times 10^{15}$  n/cm<sup>2</sup>/s. La température des échantillons n'excédait pas 700K. La conductivité thermique, l'expansion thermique, la capacité calorifique et la résistivité spécifique électrique ont été simultanément mesurées pendant l'irradiation. Taubin a noté que la conductivité thermique augmentait tandis que l'expansion thermique, la capacité calorifique ainsi que la résistivité électrique diminuaient lorsque la fluence des neutrons augmentait et cela pour les deux valeurs de flux. De plus, une forte recombinaison des défauts est atteinte après un temps très court d'irradiation (moins de 5 min) essentiellement due à la mobilité des défauts.

Gosset et ses collaborateurs ont mené des irradiations avec des ions Au de 4 MeV dans des polycristaux de ZrC avec des fluences allant de  $10^{11}$  à  $5 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> à température ambiante [66]. Trois étapes d'endommagement sont mise en évidence utilisant les observations MET : (i) à faible fluence ( $< 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>), très peu de modifications sont observées ; (ii) à fluence intermédiaire, des micro déformations apparaissent avec des boucles de dislocations fautées ; (iii) à plus haute fluence ( $> 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>), micro-déformations saturent et les boucles de dislocations coalescent et forment un réseau dense de dislocations. Une légère augmentation du paramètre de maille est observée, correspondant à un gonflement de 0.6% en volume. Ces résultats montrent un comportement de ZrC sous irradiation identique à celui des métaux cubiques.

Jian Gan *et al.* [67] ont mené deux types d'irradiation sur ZrC : (i) avec des ions Kr de 1 MeV à des doses de 10 et 30 dpa à 27°C et 10 à 70 dpa à 800°C avec un taux de dommages de  $3.0 \times 10^{-3}$  dpa/s, (ii) avec des protons de 2,6 MeV à 800°C à la fluence de  $2,75 \times 10^{19}$  cm<sup>-2</sup>, correspondant à 0,71 dpa. Dans le cas des irradiations aux ions Kr aucune amorphisation n'est observée et ils obtiennent une expansion du réseau de 7% à 800°C après une dose de 70 dpa. Dans le cas des irradiations aux protons aucun

changement au niveau du réseau n'est observé. L'expérience d'irradiation aux protons de ZrC à 1,8 dpa présente moins de dommages au niveau de la structure du réseau que les irradiations aux ions krypton. De plus, les boucles fautées sont absentes dans ZrC irradié avec des ions Kr alors qu'ils en observent dans ZrC irradié aux protons. Des irradiations aux neutrons rapides ont été mises en œuvre dans  $\text{ZrC}_{0,93}$  à des doses comprises entre 1 et  $10 \times 10^{25} \text{ n/m}^2$  ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ ) et des températures comprises entre 635 et 1480°C [68]. Le résultat principal est que cette céramique est relativement stable sous irradiation aux neutrons dans la gamme de température et de dose étudiées. De petites boucles ont été observées à 670°C évoquant des boucles de Frank aux alentours des 1280°C et se transforment en boucles prismatiques autour de 1480°C. Reynolds et ses collaborateurs [69] ont irradié quatre particules de combustible type TRISO avec une base de carbure de zirconium recouverte de carbone poreux et une couche dense de pyrocarbone (PyC), sous haute température. Les particules ont été irradiées à 1200°C avec des neutrons rapides à une fluence de  $5 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$  ( $E_n > 0,18 \text{ MeV}$ ). Des examens stéréoscopiques, métallographiques et au microscope électronique à balayage des particules irradiées ont montré que le carbure de zirconium possède une résistance exceptionnelle aux attaques chimiques des produits de fission et une bonne stabilité mécanique sous irradiation.

Une étude *ab initio* des défauts ponctuels dans ZrC a été réalisée par les chercheurs de l'Université du Wisconsin (Madison, USA) dans laquelle il a été démontré que les lacunes de C peuvent facilement se former et que les interstitiels de C sont les défauts observés les plus stables car ils forment des trimères le long de la direction  $\langle 101 \rangle$  [12]. A l'opposé, les défauts type antisites, lacunes et interstitiels de Zr se sont révélés être dramatiquement moins stables.

De récents articles ont été publiés concernant le comportement de ZrC sous irradiation dans la thématique du combustible nucléaire [68, 70, 71]. Les expériences d'irradiation même à basse température ( $< 20\text{K}$ ) ont montré clairement que ZrC est très résistant à l'amorphisation, probablement grâce au désordre chimique difficile à introduire dans le réseau cristallin. Les expériences de résistance au fluage (thermique et sous irradiation) à haute température, pertinentes pour les applications du combustible, sont parmi les propriétés physiques qui font le plus défaut dans la littérature. Le profil de conductivité thermique en profondeur d'un polycristal de  $\text{ZrC}_{1,01}$  irradié aux protons de 2,6 MeV a été mesuré directement par microscopie thermique scannée par Jensen et ses collaborateurs [70]. Cette méthode a été utilisée afin de déterminer une cartographie de la conductivité thermique  $k$ , profil réalisé sur une section tranchée de ZrC irradié aux protons. Ils ont trouvé une valeur de  $k$  réduite de plus de 66% entre la

zone endommagée et la zone vierge. La valeur de  $k$  est tout à fait corrélée avec le profil d'endommagement. Ces variations sont dues essentiellement à la diffusion des porteurs de chaleur des larges boucles de dislocation. L'effet de la stœchiométrie sur l'évolution des dommages dans  $\text{ZrC}_x$  irradié aux protons à  $800^\circ\text{C}$  jusqu'à 3 dpa a été étudié dans une gamme allant de  $x=0,9$  à  $1,2$  [71]. Une forte densité de boucles de dislocation a été mise en évidence par MET. La densité et la taille des boucles sont dépendentes de la dose et de la stœchiométrie.  $\text{ZrC}_{1,2}$  montre un comportement différent des valeurs de  $\text{C/Zr}$  plus faibles. Cependant, aucune cavité n'est induite par l'irradiation pour tous les échantillons. Hobbs et ses collaborateurs [72] ont trouvé plusieurs critères responsables de l'amorphisation comme le type de structure, l'ionicté, le point de fusion et la température de cristallisation (passage de l'état amorphe à cristallin) pour prédire une éventuelle amorphisation du matériau.

# Chapitre 3

## Démarche expérimentale

### 3.1 Echantillons utilisés

L'objectif de cette étude est de comparer les effets d'irradiation entre le cas déjà bien connu du carbure de silicium et les carbures de titane et de zirconium. Nous avons choisi dans un premier temps d'étudier ces effets dans des monocristaux afin d'éliminer les éventuels effets dus aux joints de grain. Par la suite, nous avons étendu notre étude aux polycristaux et réalisé le même type d'analyse post-irradiation tant que cela était possible (par exemple la rétrodiffusion RBS-C impossible à utiliser pour des polycristaux). Les échantillons référence de SiC sont des monocristaux de polytype 6H soit hexagonal qui proviennent de chez CREE®. La technique de réalisation est la croissance épitaxiale ; cette méthode ne sera pas décrite ici. Les échantillons monocristallins cubiques de TiC et ZrC utilisés dans cette étude proviennent de chez MaTecK Industry (Allemagne). Les échantillons polycristallins, quant à eux, ont été fabriqués au CEA par la méthode du frittage de poudre sous haute température (au Laboratoire des Technologies des Matériaux EXtrêmes : LTMEX). Les techniques de synthèse sont décrites dans ce chapitre.

#### 3.1.1 Techniques de synthèse des monocristaux : Fusion de Zone ou Floating Zone

Le processus de fabrication chez MaTecK est confidentiel mais nous avons pu obtenir l'appellation exacte du procédé, celui de la zone fondue ou "floating zone". Nous allons définir cette technique uniquement à l'aide de documents trouvés dans la littérature car aucune information précise ne nous a été révélée par les fournisseurs, ceux-ci préférant



préserver leur procédé confidentiel. Les carbures croissent dans une ambiance de gaz hélium sous une pression de 20 atm. Le matériau de départ est un barreau fritté d'environ 150 mm de long et 9 à 14 mm de diamètre. Le gaz d'hélium est pur à plus de 99,99%. Le four utilisé pour la croissance des cristaux est de type ADL MP dessiné pour opérer à des pressions de gaz jusqu'à 20 atm. Avant les expériences de croissance, on vide à trois reprises le four en dessous d'une pression de 0,01 Torr avant que la pression finale de gaz ne soit ajustée. Le matériau est maintenu par du graphite. En plus d'un couplage mécanique direct entre le manche supérieur et inférieur, un équipement permet au manche supérieur de se déplacer plus rapidement que le manche inférieur. Dans toutes les expériences, l'échantillon se déplace vers le bas par rapport au chauffage. Pour maintenir un volume de zone constant, le manche supérieur se déplace à une vitesse  $(l + \Delta l)$  et le manche inférieur à une vitesse  $(l)$ . Le rapport  $\frac{\Delta l}{l}$  est donné en fonction du diamètre ( $d$ ) et de la densité ( $\rho$ ) tel que :

$$\frac{\Delta l}{l} = \left[ \left( \frac{d_2}{d_1} \right)^2 \times \frac{\rho_2}{\rho_1} \right] - 1 \quad (3.1)$$

où l'indice (1) se réfère au matériau de départ et l'indice (2) au cristal obtenu. En général seulement un passage de zone est effectué. L'alimentation du four est obtenue par un générateur d'induction de 30kW, qui fonctionne à 200kHz. La zone en fusion est refroidie par un serpentin en cuivre dans lequel circule de l'eau froide. Après chauffage, un suscepteur en graphite placé au-dessous de la bobine de chauffage, a été utilisé dans des expériences avec TiC pour réduire les fissurations lors du refroidissement. Les caractéristiques de ces échantillons monocristallins obtenus sont (données par le fabricant MaTecK) :

- orientation  $\langle 100 \rangle$
- diamètre 3 mm et épaisseur 1 mm
- polissage une face avec une rugosité meilleure que  $0,03 \mu\text{m}$
- la précision de l'orientation est meilleure que  $0,01^\circ$

La quantité d'oxygène a été déterminée à l'aide de la réaction nucléaire (NRA)  $^{16}\text{O}(d, p_1)\text{O}^{17}$  avec des deutérons de 900 keV et un angle de détection de  $150^\circ$ , un écran de mylar de  $12\mu\text{m}$  d'épaisseur placé devant le détecteur afin de s'affranchir des deutérons rétrodiffusés et ne laisser passer que les protons issus de la réaction. La quantité d'oxygène avant et après irradiation aux ions dans les échantillons monocristallins est inférieure au seuil de détection de la NRA soit  $1 \times 10^{15}$  atomes/cm<sup>2</sup>. Les résultats sont présentés en annexe 1. Cette affirmation a également été confirmée par Electron Backs-

catterins Spectrometry (EBS) lors de la réalisation d'images au Microscope Electronique à Balayage (MEB), les résultats sont également donnés en annexe 2.

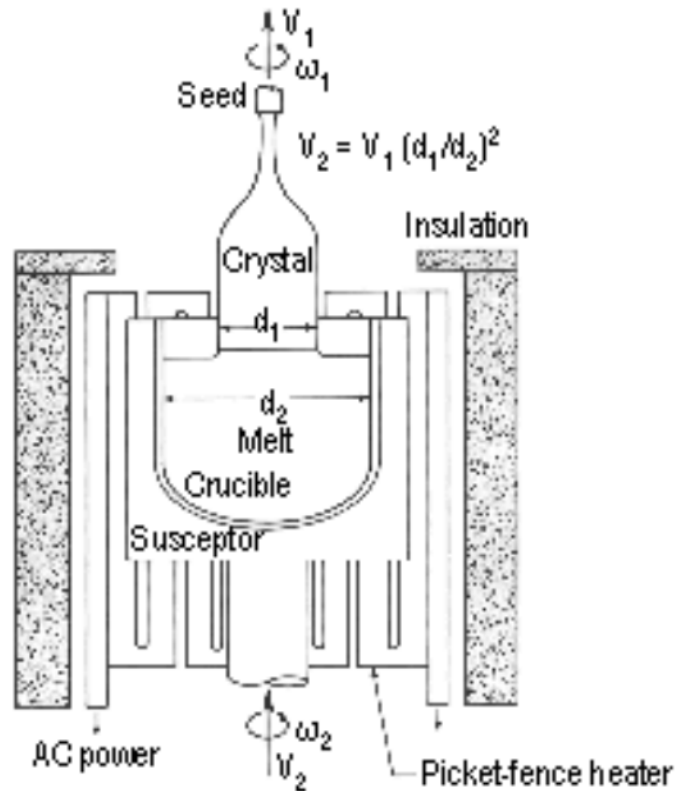


FIGURE 3.1 – Schéma explicatif de la Technique "Floating-Zone".

### 3.1.2 Technique de synthèse de polycristaux : Frittage des poudres par Compression Isostatique à Chaud CIC et SPS Spark Plasma Sintering

**La compression isostatique à chaud** est une forme de traitement thermique qui utilise une pression élevée pour améliorer les propriétés d'un matériau. Cette pression est appliquée via un gaz inerte, habituellement de l'argon. L'application pendant un certain temps d'une température et d'une pression élevées permet d'obtenir une déformation plastique, un fluage et une diffusion. Les moules pour les applications importantes sont soumis à une compression isostatique à chaud afin d'éliminer la porosité interne et d'améliorer les propriétés mécaniques en éliminant les défauts. La compression isostatique à

chaud permet également l'assemblage, ou placage, de deux ou plusieurs matériaux, à l'état solide ou pulvérulent. La compression isostatique à chaud constitue un outil important dans la métallurgie des poudres. Il permet de convertir une poudre à l'état solide en composants d'une densité absolue afin d'obtenir des propriétés physiques améliorées par rapport à celles obtenues via les technologies de fabrication par fusion ou pressage et frittage conventionnelles. La poudre peut être encapsulée dans une feuille de métal profilée et soumise à un pressage isostatique à chaud pour générer des pièces proches de la cote finale. **Spark Plasma Sintering**

Le SPS est un procédé similaire au pressage à chaud conventionnel car les précurseurs (généralement sans adjuvant de frittage) sont également introduits dans une enceinte permettant d'appliquer une pression uni-axiale lors du frittage. Dans la grande majorité des cas cette enceinte est constituée d'une chemise et de pistons en graphite Fig. 3.2 mais elle peut également être en acier ou en carbure ultra-dur (de type WC-Co).

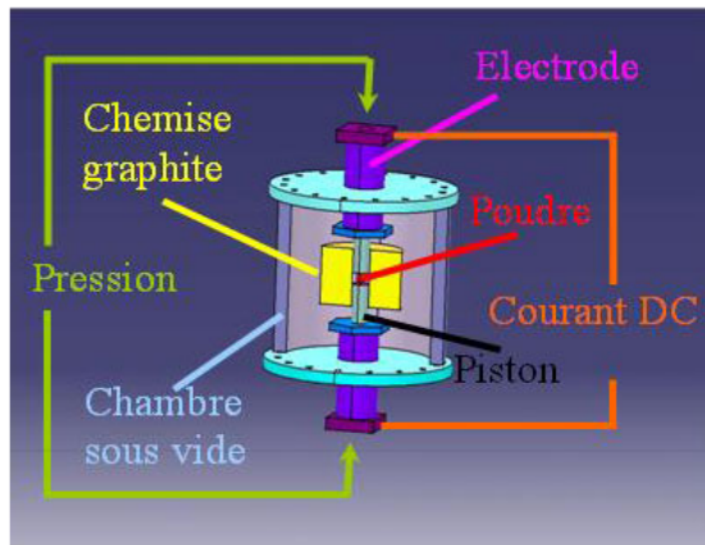


FIGURE 3.2 – Schéma explicatif de la technique Spark Plasma Sintering, dérivé du CIC.

L'usage de graphite spécifique pour les chemises permet d'atteindre des températures de consolidation de l'ordre de 2000°C et des pressions uniaxiales pouvant aller jusqu'à 200 MPa. Par contre, l'usage de matrices en acier ou en carbure limitera les températures de frittage à respectivement 500°C et 700°C. Le frittage est généralement effectué sous vide secondaire, mais il peut également l'être sous atmosphère neutre (argon, azote...), réductrice (hydrogène) voire sous atmosphère oxydante mais dans ce dernier cas les chemises en graphite ont été proscrites. La différence majeure entre le pressage à chaud

conventionnel et le frittage flash réside dans le fait que la source de chaleur n'est pas externe mais qu'un courant électrique (continu - continu pulsé - ou alternatif) appliqué via des électrodes passe à travers l'enceinte de pressage conductrice et également dans les cas appropriés à travers l'échantillon. Les détails techniques des échantillons fournis et fabriqués par le CEA-SRMA sont présentés en annexe 3.

### 3.1.3 Lames réalisées par Focused Ion Beam : FIB

La Sonde ionique focalisée, plus connue par le sigle anglais FIB (Focused ion beam), est un instrument scientifique qui ressemble au microscope électronique à balayage (MEB). Mais là où le MEB utilise un faisceau d'électrons focalisés pour faire l'image d'un échantillon, la "FIB" utilise un faisceau d'ions focalisés, généralement du gallium. Il est en effet facile de construire une source à métal liquide (LMIS, de l'anglais liquid metal ion source). Contrairement aux MEB, les sondes FIB sont destructives. Par conséquent, leur domaine d'applications est plus orienté vers la microfabrication que la microscopie. Les principaux domaines d'applications sont la science des matériaux et en particulier le domaine des semiconducteurs et des circuits intégrés. Le FIB utilisé pour cette étude se trouve à Lille (responsable M. David Troadec), le modèle est un FEI STRATA DB 235. Les ions extraits de la source sont accélérés à une énergie de 30 keV pour la découpe de la lame, et sont ensuite focalisés par des lentilles électrostatiques. Les ions gallium sont projetés sur l'échantillon, ils pulvérisent les atomes de la surface de l'échantillon et découpent la future lame. En même temps, les atomes de gallium sont implantés dans les premiers nanomètres de la surface de l'échantillon qui est ainsi amorphisé localement proche de la surface. La sonde FIB peut également être utilisée pour déposer des matériaux, c'est le cas ici pour déposer la couche de Platine. On parle de « déposition induite par faisceau d'ions » (en anglais, IBID pour Ion Beam Induced Deposition). Il s'agit d'un dépôt chimique en phase vapeur assisté par sonde FIB qui se produit lorsqu'un gaz comme l'hexacarbonyle de platine, introduit dans la chambre à vide est adsorbé sur l'échantillon. En balayant une zone de l'échantillon avec le faisceau d'ions ( $\text{Ga}^+$ ), le gaz précurseur est décomposé et le platine, non volatil, reste déposé à la surface de l'échantillon. La couche de platine déposée protège l'échantillon de la pulvérisation du gallium. Les échantillons sont amincis à une tension de 30 kV et une intensité de 300 pA. Enfin on procède à un nettoyage à faible tension d'environ 7 kV et une intensité de 50 pA afin de limiter l'amorphisation de la lame de chaque côté.

Dans les instruments FIB dédiés à la microfabrication, il existe toujours une possi-

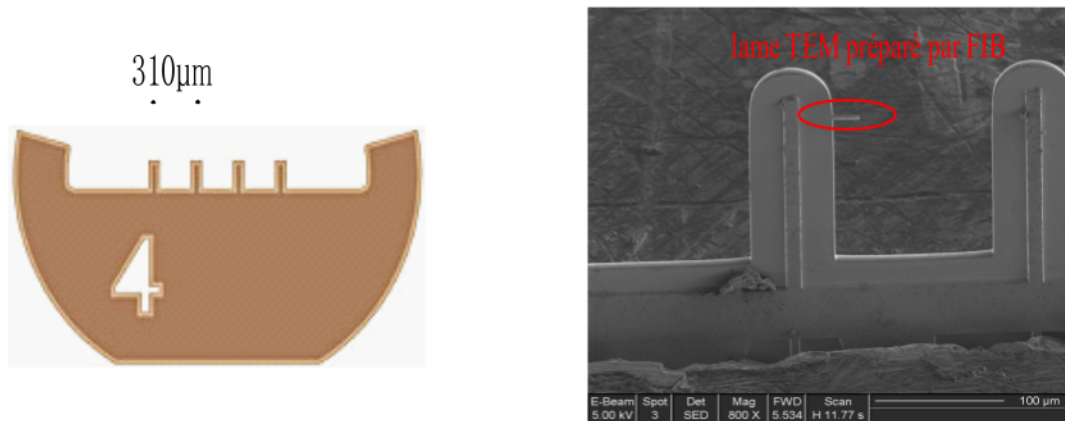


FIGURE 3.3 – Préparation des échantillons FIB sur grille cuivre : à droite image MEB de la grille de cuivre on distingue la lame FIB collée entourée en rouge, à gauche le schéma des grilles de cuivre porte-échantillons.

bilité de visualiser l'échantillon usiné par microscopie à balayage comme sur la figure 3.3, avec une détection d'électrons secondaires, comme dans la microscopie électronique à balayage. Ce peut être tout simplement la sonde ionique qui est utilisée pour générer les électrons secondaires, ou bien, la même chambre sous vide peut être dotée d'une colonne électronique ou plus généralement, la colonne FIB est montée en accessoire sur un microscope à balayage. On parle alors de double faisceau ou Dual Beam en anglais. Une application importante de la sonde FIB est la préparation d'échantillons pour la Microscopie électronique en transmission (MET). Le MET nécessite des échantillons très minces, typiquement 100 nanomètres. D'autres techniques peuvent être utilisées, mais la sonde FIB convient tout à fait pour repérer et usiner ensuite l'échantillon avec une précision nanométrique. La contrepartie de la préparation de l'échantillon par sonde FIB est l'altération de l'échantillon provoquée par l'implantation ionique. Ce défaut toutefois ne sera visible que dans l'observation « haute résolution » du réseau cristallin. Un léger usinage ionique à l'argon de l'échantillon après sa préparation avec la sonde FIB suffit pour nettoyer efficacement l'échantillon.

## 3.2 Configurations des irradiations et méthodes d'analyse utilisées

### 3.2.1 Les irradiations à basse énergie : JANNuS Orsay et Saclay

Afin de simuler les dégâts d'irradiation subis par les matériaux de structure des réacteurs, au plus près du cœur (étant donné que ces matériaux sont envisagés pour la structure interne du réacteur et/ou en tant qu'éléments de gainage du combustible), nous avons opté pour des irradiations à l'aide de faisceaux de particules chargées. En effet, grâce aux accélérateurs nous pouvons choisir le type de particule accélérée, leur énergie, le flux, ainsi que la dose totale d'ions envoyés, appelée aussi fluence. Ces ions sont délivrés par des accélérateurs linéaires présents sur les plateformes JANNuS Orsay et Saclay ainsi qu'au GANIL à Cæn (chacune décrite ci-dessous). Dans la mesure du possible, nous avons irradié les 3 types d'échantillons de TiC, ZrC et SiC, simultanément. Pour mettre en exergue les effets des collisions élastiques (effets des pertes d'énergie nucléaires), les irradiations ont été réalisées avec des ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV à température ambiante. Les fluences choisies varient de  $10^{13}$  à  $3 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> pour les monocristaux et de  $2 \times 10^{13}$  à  $4 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> pour les polycristaux.

#### JANNuS Orsay

L'accélérateur ARAMIS (Accélérateur pour la Recherche en Astrophysique, la Microanalyse et l'Implantation dans les Solides) de la plateforme d'Orsay a une tension d'accélération maximale de 2 MV. La particularité de cet accélérateur est de fonctionner selon deux modes :

- soit on utilise une source d'ions négatifs à pulvérisation cathodique. Ces ions négatifs sont triés dans un premier temps à l'aide d'un aimant, puis injectés dans la première partie de l'accélérateur jusqu'au potentiel positif : le stripper (gaz azote ou feuille très fine de carbone) dont le rôle est de "déshabiller" les ions négatifs de leurs électrons. La charge des ions change alors de signe et devient positive. Ces derniers peuvent ainsi être accélérés dans un deuxième temps jusqu'à la masse de l'accélérateur. Ils sont ensuite défléchis et envoyés dans la ligne d'analyse désirée. Ce système d'accélération en deux temps est à l'origine de son appellation "mode tandem".
- soit on utilise une source Penning qui fournit des ions positifs (hydrogène, hélium, azote et oxygène). Ceux-ci sont accélérés puis défléchis à l'aide de l'aimant en

sortie du tube accélérateur comme dans des accélérateurs classiques type Van de Graaff, d'où le nom "mode Van de Graaff".

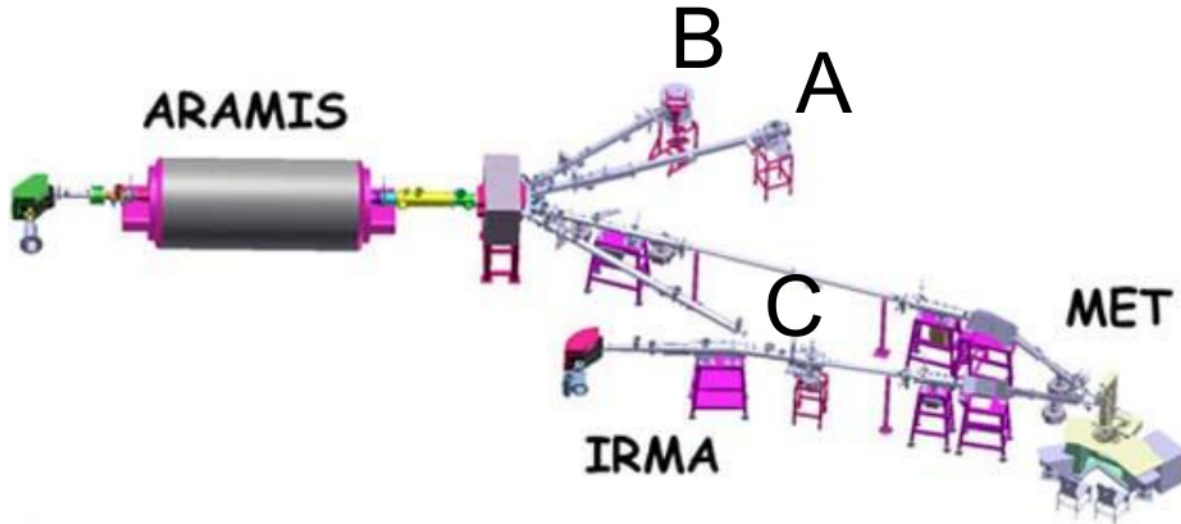


FIGURE 3.4 – Représentation de l'installation JANNuS-Orsay avec : A) la ligne d'implantation d'ions et de caractérisation *in situ*, B) la ligne de caractérisation par RBS/C et C) la ligne d'implantation d'ions de basse énergie.

Quatre lignes de faisceau, de fonctions spécifiques, sont associées à l'accélérateur ARAMIS (Fig. 3.4) : (i) une ligne d'implantation ionique sur laquelle on peut également réaliser des expériences de Spectrométrie de Rétrodiffusion de Rutherford en mode canalisé RBS/C *in situ* (Fig. 3.4 A), (ii) une ligne destinée à la caractérisation d'échantillons par RBS/C et équipée d'un porte-échantillon goniométrique piloté par ordinateur (Fig. 3.4 B), (iii) une ligne reliée à l'implanteur de basse énergie IRMA (Fig. 3.4 C), (iv) une ligne reliée à un microscope électronique en transmission d'une tension de 200 kV pour des irradiations et caractérisations TEM *in situ*.

Le mode Tandem est utilisé pour effectuer des irradiations dans les solides et le mode Van de Graaff pour réaliser des expériences de caractérisation par la technique de RBS en mode canalisation. Au cours de notre étude, nous avons irradié les échantillons de carbures de titane, zirconium et silicium avec des ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV en utilisant le mode Tandem. Les caractérisations par RBS/C ont été effectuées en utilisant le mode Van de Graaff avec des ions  $\text{He}^+$  de 1,4 MeV. On notera que, pour toutes les irradiations, la densité de courant limite était  $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , afin de ne pas échauffer les échantillons.



De plus, un circuit d'eau réfrigérante a été employé pour maintenir les échantillons à une température proche de la température ambiante pendant l'irradiation.

### JANNuS Saclay

Cette installation est dotée de trois accélérateurs jumelés qui convergent, entre autre, vers une chambre triple faisceau rendant les multi-irradiations simultanées possibles. Les accélérateurs sont décrits brièvement et représentés sur la figure 3.5 :

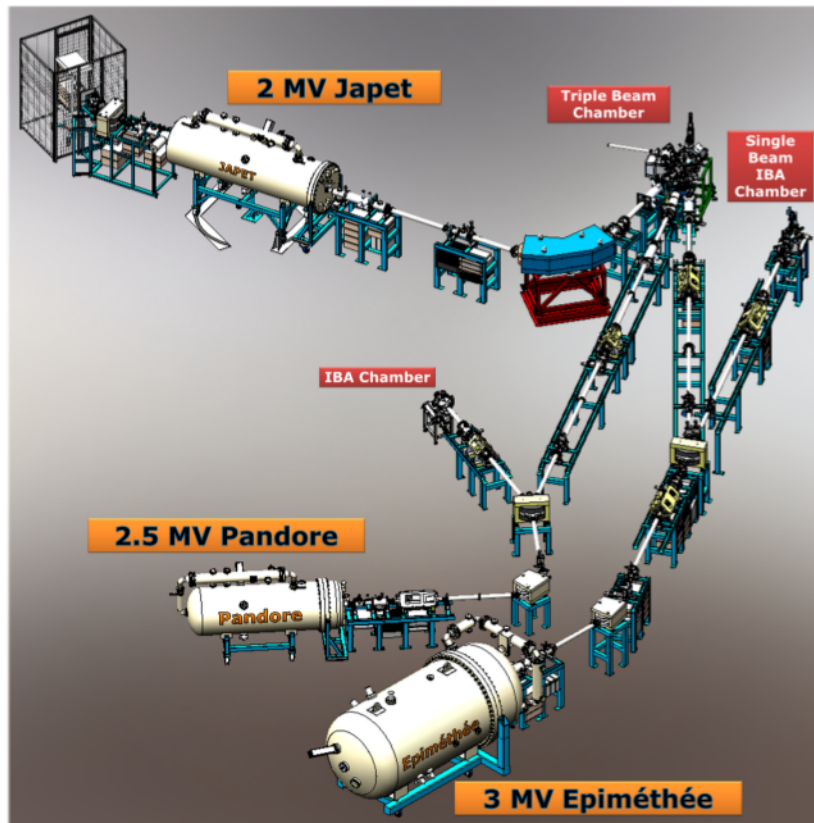


FIGURE 3.5 – Représentation de l'installation JANNuS Saclay, schéma réalisé sous Solidworks par E. Bordas.

- ÉPIMÉTHÉE : un Pelletron<sup>TM</sup> de 3 MV dont la source ECR (Résonance Cyclotronique Electronique) permet d'accélérer des ions multichargés.
- PANDORE (qui a remplacé le Van de Graaff YVETTE en 2015) : un Pelletron<sup>TM</sup> de 2,5 MV qui permet d'accélérer des ions légers de basse énergie. La source est une source radiofréquence. Cet accélérateur est doté de deux lignes : une pour l'irradiation (Y4) et une pour l'analyse par faisceau d'ions (Y8). Il a été utilisé pour certifier les fluences par RBS classique.



- JAPET : Tandem de tension nominale 2 MV. Il a été utilisé pour les irradiations aux ions  $\text{Au}^{2+}$  de 1,2 MeV à température ambiante également. Nous avons procédé ainsi pour deux raisons : selon la disponibilité des accélérateurs nous irradiions soit à Orsay, soit à Saclay et nous avons également voulu certifier les valeurs de fluence mesurée sur les deux installations. Cet accélérateur a la particularité d'être doté d'une source externe SNICS (Source of Negative Ions by Cesium Sputtering) où il suffit de changer la cathode (en un temps très court environ 20 minutes) qui contient l'élément (sous forme solide) qui va être ionisé.

### 3.2.2 Les irradiations à haute énergie : GANIL

Pour mettre en évidence les effets des collisions inélastiques (effets des pertes d'énergie électroniques), les irradiations ont été mise en œuvre au GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds) à Cæn sur la ligne IRRSUD pour les ions  $^{129}\text{Xe}^{23+}$  de 0,71 MeV/A soit une énergie de 91,6 MeV et une fluence de  $3 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. Une autre irradiation a été mise en œuvre avec des ions  $^{208}\text{Pb}^{53+}$  de 4,6 MeV/A soit 956 MeV et une fluence maximum de  $2 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, à l'aide d'IRASME sur la ligne SME (Sortie Moyenne Energie) vu sur la figure 3.2.2. Toutes ces irradiations ont été effectuées à température ambiante. Le GANIL (Fig.3.2.2), situé à Cæn, dispose de sources d'ions ECR pouvant produire des ions multichargés, voire totalement épluchés de leurs électrons, par l'intermédiaire d'un plasma constitué d'électrons très énergétiques qui sont capables d'ioniser les atomes jusqu'aux couches les plus profondes. Les ions subissent jusqu'à trois accélérations, à l'aide d'une suite de cyclotrons, pour atteindre des énergies de l'ordre de 90 MeV/A pour les ions les plus légers (comme le carbone) ou 24 MeV/A pour les ions les plus lourds comme l'uranium.

### 3.2.3 Simulations SRIM

Pour SiC, il y a une abondance de données sur les énergies seuils de déplacement de Si et C dans SiC. L'article de Devanathan [39] préconise les valeurs suivantes à utiliser qui sont 25 eV pour Si et 35 eV pour C. A la différence, l'article de Debelle [43] préconise 20 eV pour Si et 35 eV pour C. Ce sont les valeurs que nous avons utilisé pour toutes les simulations numériques réalisées dans SRIM.

En revanche pour TiC et ZrC, dans tous les papiers consultés, les valeurs de déplacement utilisées sont celles données par défaut dans SRIM or celles-ci sont certainement discutables puisque elles sont identiques à celles proposées pour SiC.

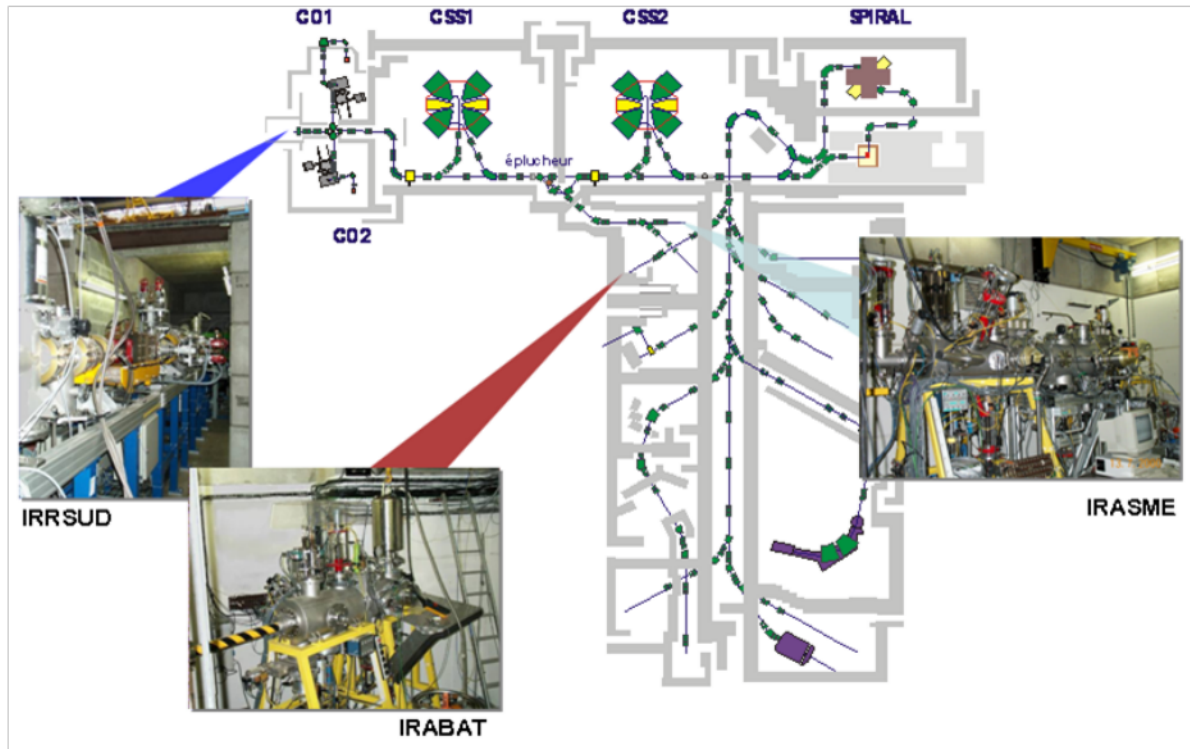


FIGURE 3.6 – Installation GANIL à Caen et ses différentes salles d'expérience.

### 3.2.3.1 Basse énergie : ions $\text{Au}^+$ de 1,2 MeV

Les irradiations à basse énergie avec des ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV ont été simulées à l'aide du code SRIM [29] dans ZrC puis dans TiC. Ces irradiations ont permis de mettre en évidence les effets des pertes d'énergie nucléaire dans les carbures. La collaboration avec Jean-Paul Crocombette du Service de Recherche de Métallurgie Physique (SRMP) du CEA Saclay a permis de déterminer différentes valeurs calculées par dynamique moléculaire avec potentiels inter-atomiques empiriques dont voici les résultats pour ZrC :

Grâce à ces calculs nous avons déterminé comme valeurs 50 eV pour Zr et 30 eV pour C dans ZrC, nous nous sommes placés dans la configuration la plus pénalisante, c'est-à-dire celle qui engendrerait le plus de défauts dans le matériau car les énergies choisies sont minimales. De même que pour TiC, nous avons utilisé comme valeurs 40 eV pour Ti et 30 eV pour C.

Pour calculer le taux d'endommagement en dpa, nous avons utilisé la formule 1.15 du chapitre "Simulations des dommages nucléaires à l'aide du logiciel SRIM" 32. Pour le pic d'implantation, nous avons utilisé comme unité arbitraire la "fraction d'atomes

Zirconium dans ZrC-Energie de seuil : moyenne 92 eV, minimale 54 eV						
	1	2	3	4	5	6
direction	001	011	111	$0\frac{1}{2}1$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$	$\frac{1}{2}11$
multiplicité	6	12	8	24	24	24
seuil (eV)	145	54	152	78	86	98

Carbone dans ZrC-Energie de seuil : moyenne 61 eV, minimale 32 eV						
	1	2	3	4	5	6
direction	001	011	111	$0\frac{1}{2}1$	$\frac{1}{2}\frac{1}{2}1$	$\frac{1}{2}11$
multiplicité	6	12	8	24	24	24
seuil (eV)	98	32	110	53	60	60

TABLE 3.1 – Calculs en potentiels empiriques effectués en 2003 par J-P Crocombette (SRMP), travaux non publiés.

implantés (Au, Xe ou Pb)/ fraction d'atomes constituant l'échantillon (ZrC ou TiC)".

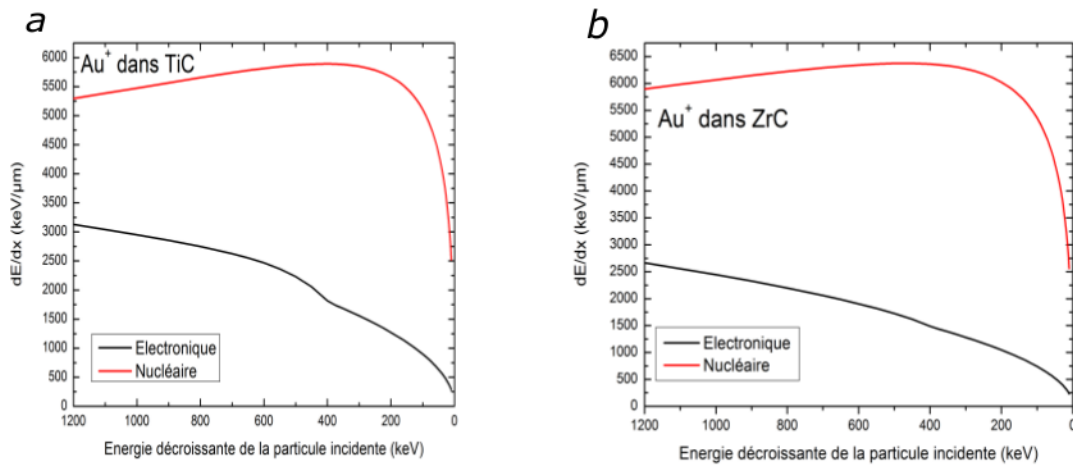


FIGURE 3.7 – Pertes d'énergie électronique et nucléaire pour des ions  $\text{Au}^+$  1,2 MeV dans ZrC et TiC simulées par SRIM [29].

Nous avons estimé que le pic d'implantation est toujours quasiment gaussien. Sur la figure 3.8, l'aire du rectangle hachuré en vert représente le nombre d'atomes implantés et dans le cas d'une gaussienne la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum)  $\text{FWHM}[\text{cm}] = 2,355 \times \sigma$ ,  $\sigma$  étant l'écart-type. On divise ensuite la fluence maximum représentée par  $I_{\text{max}}$  en ions/ $\text{cm}^2$  par FWHM, on obtient donc un nombre d'ions implantés

par unité de volume. Si on prend la valeur fournie par SRIM pour le nombre d'atomes présents dans l'échantillon (TiC ou ZrC)/cm<sup>3</sup> (obtenu en rentrant la densité des échantillons 4,93 g/cm<sup>3</sup> pour TiC et 6,9 g/cm<sup>3</sup> pour ZrC). On peut ensuite déduire le ratio du nombre d'ions implantés/nombre d'atomes de l'échantillon c'est-à-dire la fraction "ions implantés/nombre d'atomes" on obtient une fraction sans dimension.

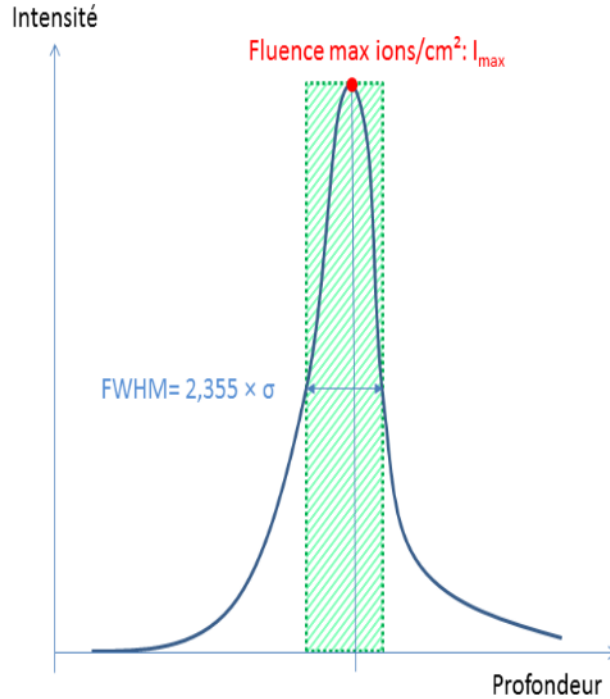


FIGURE 3.8 – Schéma explicatif pour la méthode de calcul de représentation des ordonnées sur les courbes SRIM en fraction ions implantés sur nombre atomes TiC ou ZrC.

### 3.2.3.2 Haute énergie : ions $^{129}\text{Xe}^{23+}$ de 91,6 MeV et $^{208}\text{Pb}^{53+}$ de 900 MeV.

Les mêmes énergies seuil de déplacement et le même code de simulation SRIM [29] ont été utilisés pour toutes les simulations à haute énergie. Nous distinguerons ici deux expériences à haute énergie : (i) l'irradiation sur IRRSUD Ganil avec des ions  $^{129}\text{Xe}^{23+}$  de 91,6 MeV et une fluence maximum de  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ; (ii) l'irradiation sur IRASME Ganil aux ions  $^{208}\text{Pb}^{53+}$  de 900 MeV et une fluence maximum de  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Ces irradiations ont été utilisées afin de mettre en évidence les effets des pertes d'énergie électronique dans ces carbures.

Les différents paramètres d'irradiations sont présentés dans le tableau 3.2 pour tous

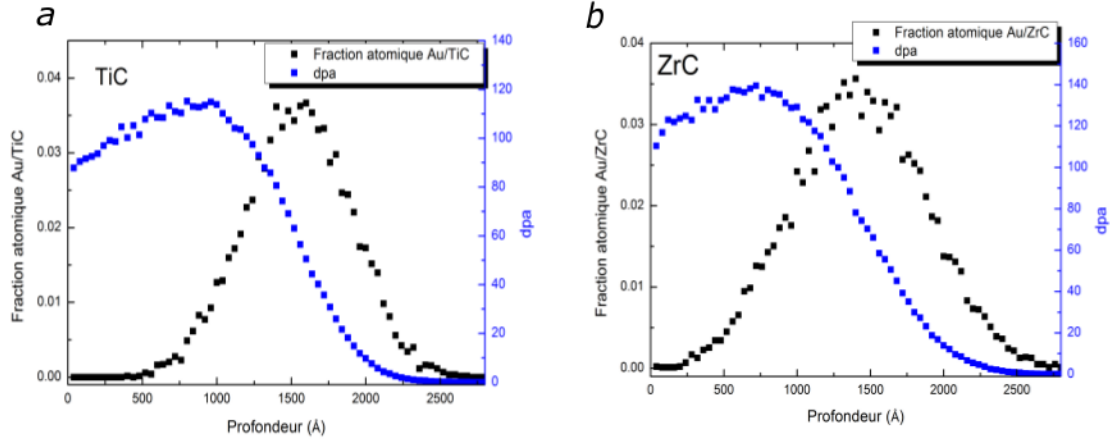


FIGURE 3.9 – a) Nombre de dpa pour la fluence  $3 \times 10^{16}$  ions  $\text{Au}^+/\text{cm}^2$  dans TiC et fraction atomique du nombre d'atomes Au par rapport au nombre d'atomes de TiC. b) Nombre de dpa pour la fluence  $3 \times 10^{16}$  ions  $\text{Au}^+/\text{cm}^2$  dans ZrC et fraction atomique du nombre d'atomes Au par rapport au nombre d'atomes de ZrC, simulations effectuées par SRIM [29].

les ions et dans les différents carbures TiC et ZrC avec notre référence SiC afin de comparer les résultats ultérieurs.

### 3.3 Méthodes de caractérisation élémentaire et structurale utilisées

Nous avons utilisé principalement quatre techniques de caractérisation combinées afin de déterminer l'endommagement et les diverses transformations structurales in-

Echantillon	Ion	Energie (MeV)	Fluence ( $\text{cm}^{-2}$ )	dpa	$R_p$	$\Delta R_p$ ou $\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )	$S_e$ (MeV/ $\mu\text{m}$ )	$S_n$ (MeV/ $\mu\text{m}$ )
<b>SiC mono</b>	$\text{Au}^+$	1,2	$10^{13}$ - $3 \times 10^{16}$	0,05-170	193 nm	26 nm	2,736	4,064
	$\text{Xe}^{23+}$	91,6	$3 \times 10^{14}$	0,59	20,16 $\mu\text{m}$	742 nm	4,908	0,780
	$\text{Pb}^{53+}$	900	$2 \times 10^{13}$	0,013	35,33 $\mu\text{m}$	982 nm	33,27	0,064
<b>TiC mono</b>	$\text{Au}^+$	1,2	$10^{13}$ - $3 \times 10^{16}$	0,04-120	150 nm	27 nm	3,127	5,294
	$\text{Xe}^{23+}$	91,6	$3 \times 10^{14}$	0,36	16,18 $\mu\text{m}$	684 nm	5,764	1,057
	$\text{Pb}^{53+}$	900	$2 \times 10^{13}$	0,012	26,75 $\mu\text{m}$	783 nm	43,83	0,086
<b>ZrC mono</b>	$\text{Au}^+$	1,2	$10^{13}$ - $3 \times 10^{16}$	0,06-180	138 nm	37 nm	2,665	5,897
	$\text{Xe}^{23+}$	91,6	$3 \times 10^{14}$	0,54	15,13 $\mu\text{m}$	839 nm	5,631	1,325
	$\text{Pb}^{53+}$	900	$2 \times 10^{13}$	0,025	25,30 $\mu\text{m}$	842 nm	47,09	0,107
<b>TiC poly</b>	$\text{Au}^+$	1,2	$2 \times 10^{13}$ - $4 \times 10^{15}$	0,08-16	150 nm	27 nm	3,127	5,294
<b>ZrC poly</b>	$\text{Au}^+$	1,2	$2 \times 10^{13}$ - $4 \times 10^{15}$	0,12-24	138 nm	37 nm	2,665	5,897

TABLE 3.2 – Paramètres d'irradiation calculés par SRIM [29]  $R_p$  représente le parcours projeté,  $\Delta R_p$  représente l'écart-type sur le parcours encore appelé  $\sigma$ , les pouvoirs d'arrêt électronique  $S_e$  et nucléaire  $S_n$  sont indiqués pour les énergies incidentes (valeurs maximales) dès l'entrée des ions à la surface du matériau.

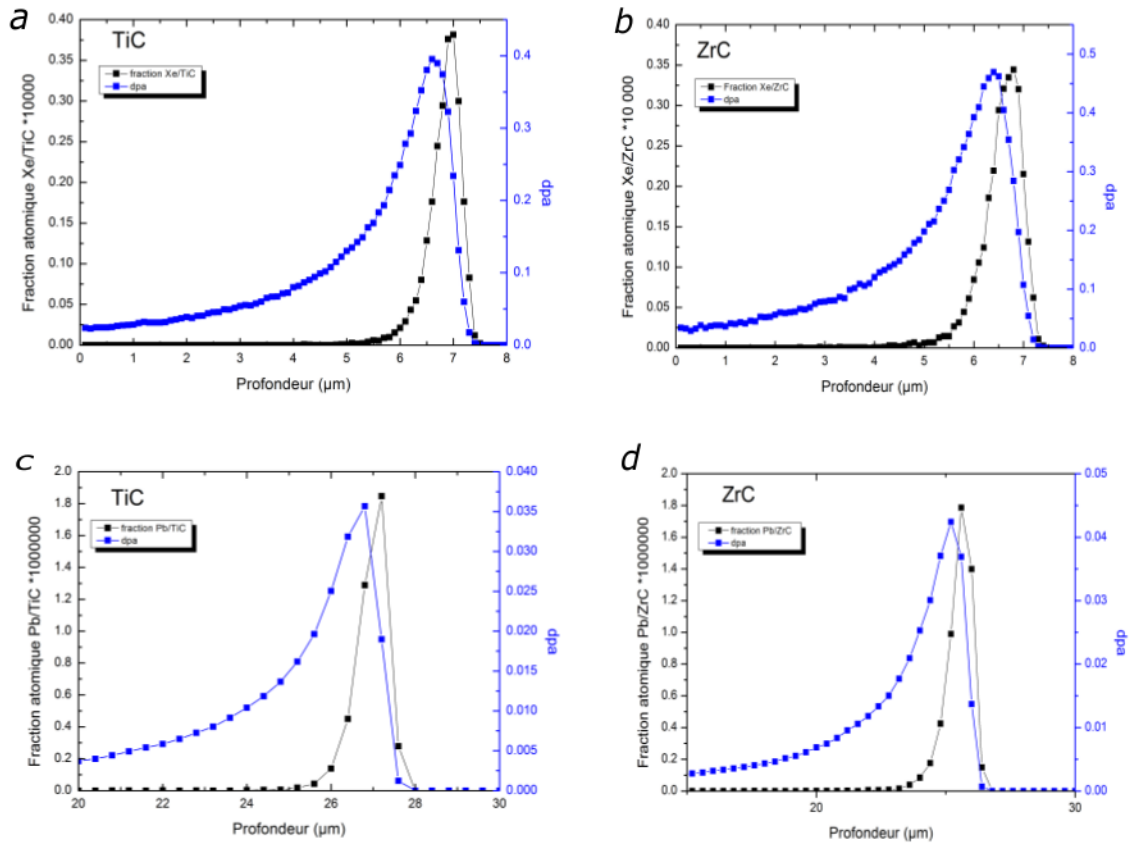


FIGURE 3.10 – a) et b) Nombre de dpa calculé pour la fluence  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  ions  $\text{Xe}^+/\text{cm}^2$  et fraction atomique du nombre d'atomes Xe par rapport au nombre d'atomes de TiC et ZrC respectivement, c) et d) Nombre de dpa calculé pour la fluence  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  ions  $\text{Pb}^+/\text{cm}^2$  et fraction atomique du nombre d'atomes Pb par rapport au nombre d'atomes de TiC et ZrC respectivement, simulations effectuées par SRIM [29].

duits par l'irradiation dans ces carbures. La première est la rétrodiffusion de Rutherford en mode canalisé que l'on notera RBS-C. Cette technique nous a permis d'établir le taux d'endommagement (nombre d'atomes déplacés en fonction de la profondeur) puis l'endommagement maximum à chaque fluence nous a permis d'en déduire les cinétiques d'endommagement (damage Build-up) pour ces trois carbures. La deuxième méthode, la diffraction des rayons X notée DRX, nous a, quant à elle, permis de définir l'évolution du paramètre de maille de ces carbures sous irradiation ainsi que l'évolution microstructurale induite. La troisième méthode, la spectroscopie Raman permet d'obtenir des informations moléculaires telles que la nature des liaisons chimiques, l'environnement des atomes, les symétries... La quatrième est une méthode d'observation, la microscopie



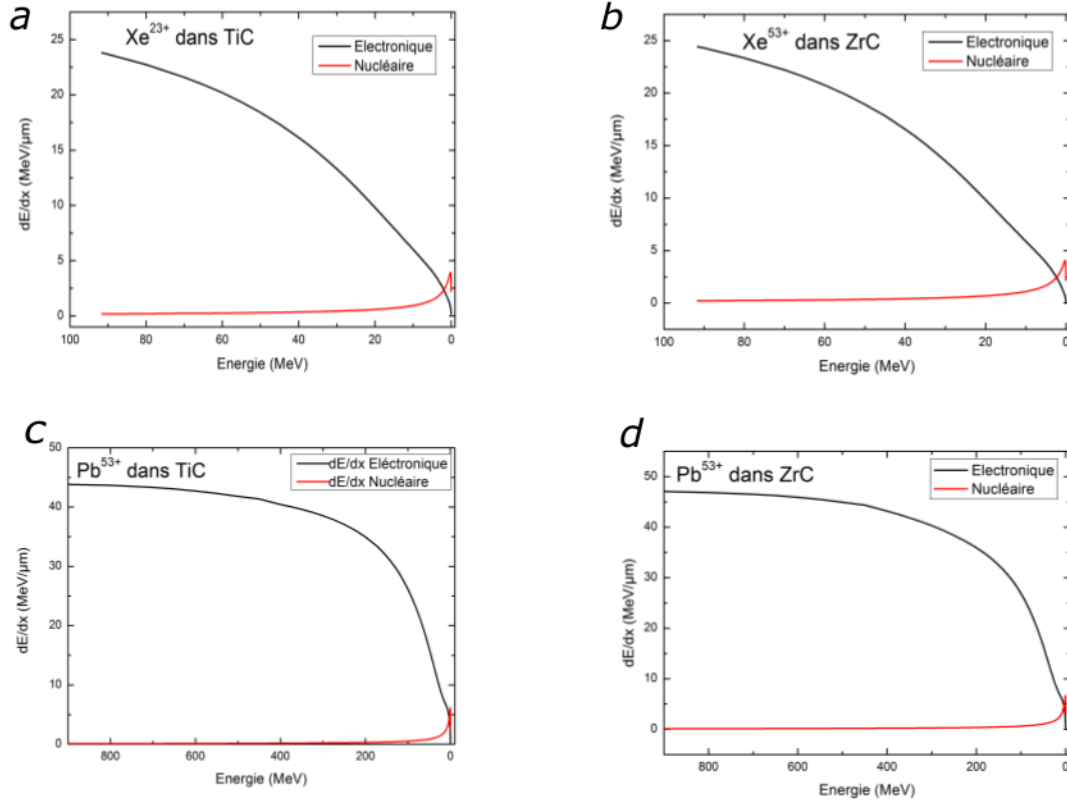


FIGURE 3.11 – a) et b) Pertes d'énergie électronique et nucléaire pour des ions  $^{129}\text{Xe}^{23+}$  de 91,6 MeV dans TiC et ZrC ; c) et d) Pertes d'énergie électronique et nucléaire pour des ions  $^{208}\text{Pb}^{53+}$  de 900 MeV dans TiC et ZrC simulées par SRIM [29].

électronique en transmission. Cette dernière permet de visualiser, localiser et évaluer le nombre de défauts créés par l'irradiation ainsi que leur nature. Le mode diffraction du MET permet aussi de vérifier l'évolution microstructurale des matériaux (cristallinité, amorphisation). L'intérêt est de pouvoir combiner ces différentes méthodes et ainsi de sonder avec des sensibilités et à des profondeurs différentes ces matériaux afin d'établir avec précision le scénario d'endommagement des céramiques sous irradiation aux ions.

### 3.3.1 Rétrodiffusion de Rutherford

#### 3.3.1.1 Principe de la technique

Les transferts d'énergie impliqués dans les collisions élastiques entre deux particules isolées peuvent être décrits par les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement. Après collision entre une particule incidente de masse  $M_1$ , de vitesse  $v_1$  et

un atome-cible de masse  $M_2$  quasiment au repos, les valeurs des vitesses  $v_1$  et  $v_2$  et des énergies cinétiques  $E_1$  et  $E_2$  respectives après interaction sont déterminées par l'angle de diffusion  $\theta$  et l'angle d'éjection de l'atome de recul  $\phi$ . Le schéma de la figure 3.12 résume brièvement l'interaction élastique entre deux particules, dans le repère du laboratoire. Dans ce cas précis, la particule incidente est rétrodiffusée (angle de diffusion proche de  $180^\circ$ ).

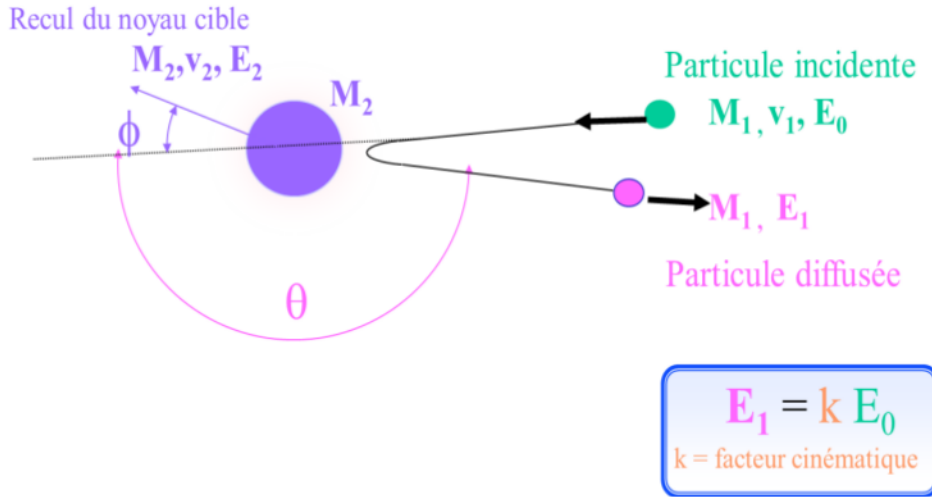


FIGURE 3.12 – Schéma théorique d'une collision élastique entre deux particules, la particule incidente rétrodiffuse.

Après collision, l'énergie de rétrodiffusion de la particule incidente  $E_1$  dépend uniquement de l'énergie cinétique initiale de cette même particule  $E_0$ , d'un facteur cinématique  $k$ , qui tient compte des masses de la particule incidente et de l'atome-cible, et de l'angle de diffusion  $\theta$ , selon l'équation :

$$k = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (3.2)$$

Les variations du facteur cinématique  $k$  en fonction de la nature de la particule incidente et de l'angle de diffusion sont reportées dans la figure 3.13. On remarque que la valeur du facteur cinématique  $k$  présente les plus grandes variations lorsque  $\theta$  est proche de  $180^\circ$ , la sélectivité sera donc meilleure aux grands angles.

Cette technique nécessite un faisceau d'ions de particules légères, typiquement des particules d'hélium-4. La sélectivité  $\Delta S$ , c'est-à-dire la capacité de la méthode à séparer deux énergies relativement proches, est donnée par l'équation 3.4. On remarque que celle-ci sera meilleure si la particule incidente  $M_1$  est lourde, que l'énergie incidente  $E_0$



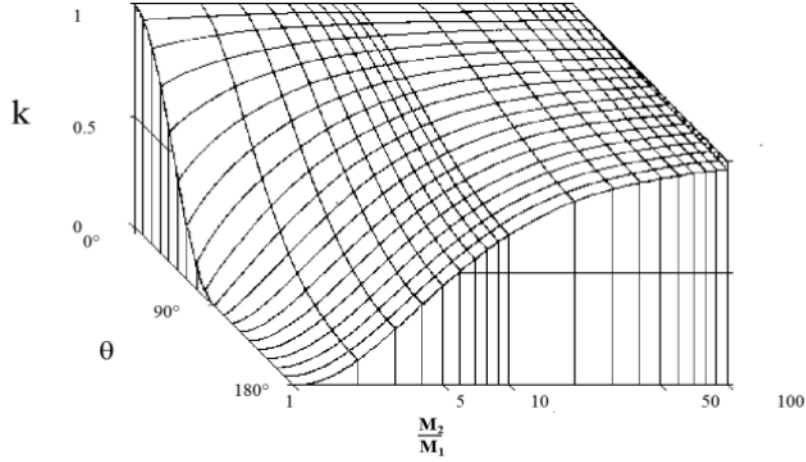


FIGURE 3.13 – Variation du facteur cinématique en fonction de l'angle  $\theta$  de diffusion et du rapport des masses  $\frac{M_1}{M_2}$  [26].

est élevée et que l'angle de rétrodiffusion  $\theta$  est grand.

$$\Delta S = E_0 \left( \frac{dK}{dM_2} \right) \Delta M_2, \quad (3.3)$$

comme  $M_2 \gg M_1$  alors on peut écrire :

$$\Delta S = E_0 (4 - \delta^2) \left( \frac{M_1}{M_2^2} \right) \Delta M_2 \quad (3.4)$$

avec  $\delta = \pi - \theta$

On accélère les ions que l'on envoie sur la cible à analyser. Plus l'énergie des particules incidentes est élevée, meilleure sera la sélectivité mais pour une énergie choisie, il faut rester en-dessous du seuil auquel on commencerait à engendrer des réactions nucléaires avec les particules légères. Dans notre étude, nous avons choisi une énergie de 1,4 MeV pour toutes les caractérisations et nous avons placé le détecteur à un angle de  $165^\circ$ . Toutes les particules envoyées sur la cible ne vont pas toutes rétrodiffuser. En effet, on attribue à cette interaction une certaine section efficace c'est-à-dire une probabilité qui dépend de l'interaction elle-même (énergie incidente, angle de diffusion, masses des particules en jeu). La section efficace est donnée par la formule suivante :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{\left[ \left( \left[ 1 - \left( \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \cos \theta \right) \right]^2}{\left[ 1 - \left( \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \sin \theta \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (3.5)$$

où  $\Omega$  est l'angle solide de détection,  $\theta$  est l'angle de diffusion,  $Z_1$  et  $Z_2$ , et  $M_1$  et  $M_2$  sont les numéros atomiques et les masses de la particule incidente (1) et de l'atome cible (2), respectivement.

C'est une méthode de diffusion dite "élastique" entre une particule incidente et un atome de la cible. Grâce au facteur cinématique et donc à l'énergie de rétrodiffusion des particules incidentes, on peut déduire plusieurs informations :

- **les éléments présents** dans la matrice, on connaît  $M_1$  et l'angle  $\theta$ , on en déduit  $M_2$ .
- **la position de l'atome de la cible responsable de la diffusion**, en effet la valeur de  $E_1$ , énergie de rétrodiffusion de la particule incidente, nous indique si l'atome diffuseur est plutôt situé en surface ou en profondeur. La perte d'énergie de la particule incidente sera d'autant plus importante si celui-ci est en profondeur (perte sur trajet aller et retour de la particule incidente) contrairement au cas où l'atome diffuseur est présent à la surface de l'échantillon (perte d'énergie négligeable).
- **l'épaisseur des couches minces** peut être déterminée par le même processus que décrit précédemment, à savoir, les pertes d'énergie du trajet aller de la particule incidente (lorsqu'elle pénètre dans le matériau) et les pertes d'énergie sur le trajet retour (après l'interaction et pour sortir de l'échantillon). Cette variation d'énergie, notée  $\Delta E$ , nous permet de remonter à l'épaisseur traversée par cette particule incidente par l'équation 3.6 dite *approximation de l'énergie de surface*.

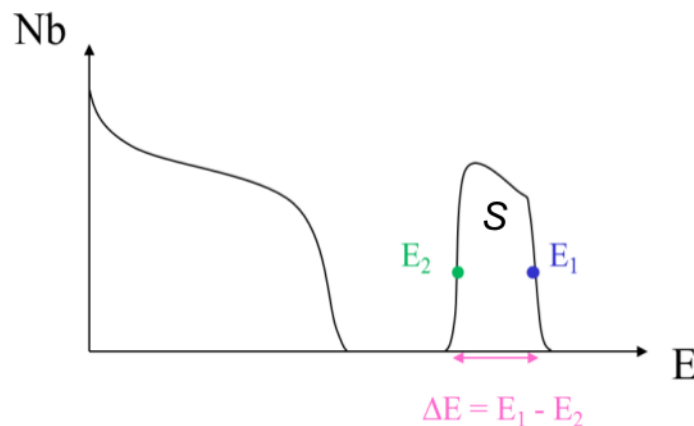


FIGURE 3.14 – Méthode dite de l'approximation de l'énergie de surface où  $E_1$  et  $E_2$  sont les énergies de rétrodiffusion sur les premiers atomes et sur les derniers atomes respectivement de la couche mince déposée sur un substrat.

En effet, cette équation n'est valable que pour les épaisseurs n'excédant pas les centaines de nm car les deux approximations effectuées, consistant à considérer comme constantes les pertes d'énergie sur le trajet aller comme sur le trajet retour de la particule sont fausses. En effet, la courbe de pouvoir d'arrêt n'est pas une droite linéaire, ni une constante et n'est pas non plus proportionnelle à l'énergie comme vu au chapitre 1.

$$\Delta E = \Delta x \left[ k \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos(\pi - \theta)} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{kE_0} \right] \quad (3.6)$$

où :  $\theta$  est l'angle de diffusion,  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0}$  et  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{kE_0}$  sont les pouvoirs d'arrêt pour les trajets respectifs aller et retour.

#### — La stœchiométrie

Sur la figure 3.14, l'intégrale S représente le nombre de particules rétrodiffusées sur les atomes de la couche mince déposée sur un substrat. Ce nombre est égal à :

$$S = N_i \times N_{\text{atomes}} \times \frac{d\sigma}{d\Omega} \times d\Omega, \quad (3.7)$$

où  $N_i$  est le nombre de particules incidentes,  $N_{\text{atomes}}$  est le nombre d'atomes par unité de surface rencontrés dans la couche mince,  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  est la section efficace différentielle de la réaction en  $\text{cm}^2/\text{sr}$  pour un angle solide  $d\Omega$  en stéradian sr. Sur notre schéma, nous n'avons qu'une seule espèce déposée sur un substrat. En admettant que plusieurs atomes peuvent constituer la couche mince et que leur facteur cinématique  $k$  est bien différent alors en une seule expérience RBS, on peut déterminer le rapport du nombre d'espèces présentes qui sera fonction des surfaces respectives intégrées et de la section efficace de rétrodiffusion des deux espèces en présences. Soit pour une espèce A on aura :

$$S_A = N_i \times N_{\text{atomes}A} \times \frac{d\sigma}{d\Omega_A} \times d\Omega, \quad (3.8)$$

et pour une espèce B on aura :

$$S_B = N_i \times N_{\text{atomes}B} \times \frac{d\sigma}{d\Omega_B} \times d\Omega, \quad (3.9)$$

d'où un rapport stœchiométrique égal à :

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{S_A}{S_B} \times \frac{\frac{d\sigma}{d\Omega}_B}{\frac{d\sigma}{d\Omega}_A}. \quad (3.10)$$

En effet, pour une seule et même expérience le nombre de particules incidentes ainsi que l'angle solide s'éliminent.

Une des limitations de la RBS est la difficulté de mesurer des atomes légers au sein d'une matrice constituée d'éléments lourds, même si pour certains isotopes légers il est possible de mettre en œuvre la diffusion élastique non-Rutherford ou résonnante [73]. Cette méthode est particulièrement bien adaptée pour doser des éléments lourds (typiquement une couche mince) déposés sur un substrat léger. Dans notre étude la détermination de la stœchiométrie est particulièrement délicate car nous avons un alliage composé de deux éléments léger (C) et lourd (Zr ou Ti). Le rendement de rétrodiffusion sur les atomes lourds est tellement plus important que celui des atomes légers que le signal de rétrodiffusion sur le carbone est quasi invisible sur les spectres ou engendre une trop grande incertitude lors de l'intégrale. Pour ces raisons, nous nous sommes tournés vers la diffraction des rayons X afin d'obtenir une mesure plus précise.

### 3.3.1.2 RBS en mode canalisée

Le mode canalisé constitue une extension de la technique RBS classique dans le but de déterminer le taux d'endommagement d'un solide et de localiser en profondeur des impuretés ou des défauts présents dans la maille cristalline. Ce mode implique obligatoirement l'utilisation d'échantillons monocristallins. Quand on considère l'interaction de particules chargées avec des milieux anisotropes comme les monocristaux, il existe des effets directionnels d'autant plus marqués que le faisceau de particules possède une direction de propagation proche d'une direction cristalline majeure (axe ou plan cristallin). En effet, on constate des effets étonnants lorsqu'on aligne un faisceau de particules chargées comme la diminution du rendement d'interaction à faible distance d'approche par rapport au noyau des atomes du cristal, augmentation du parcours, diminution des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire. De manière assez surprenante, l'existence de ces effets directionnels n'a pas été découverte de manière expérimentale ! Ces effets ont été mis en évidence sur ordinateur au tout début des années 1960, grâce à des simulations Monte-Carlo de parcours d'ions dans des monocristaux [74]. En raison du nombre

important d'accélérateurs à ions de moyenne énergie dans les années 1960, de l'intérêt technologique des monocristaux, de la nouveauté du sujet, un nombre important d'études expérimentales a été effectué dans le monde sur ce thème. Il existe des théories simples mais réalistes (Lindhard [27]), d'autres beaucoup plus compliquées ! Les simulations de Monte-Carlo ont permis de montrer que l'hypothèse de collisions binaires reste pour l'essentiel valable : dans un cristal, une particule chargée subit une succession de collisions binaires avec les atomes du réseau cristallin. D'autre part, au premier ordre, les potentiels d'interaction dans ces collisions binaires sont les mêmes que dans un gaz dilué (faible influence de la densité mais aussi de la structure). En réalité, le seul aspect vraiment différent est d'origine *statistique* : la statistique des interactions est complètement différente quand on passe d'un milieu désordonné à un milieu ordonné. Les interactions ne sont plus indépendantes et cela a des conséquences considérables notamment sur le rendement de rétrodiffusion.

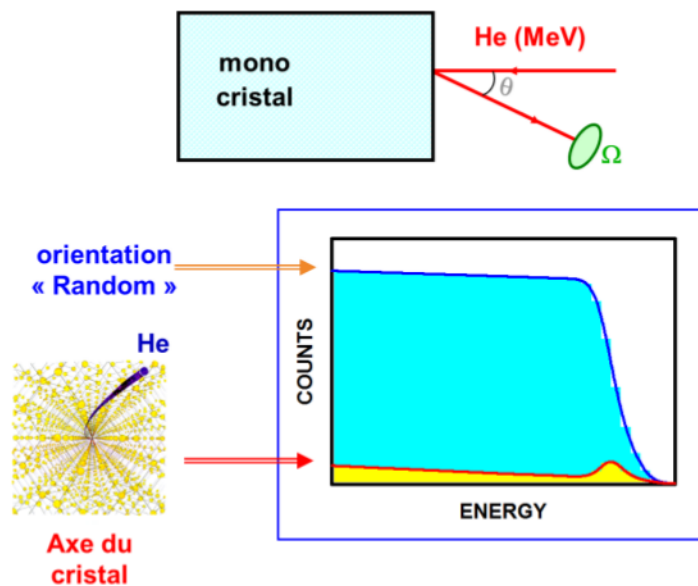


FIGURE 3.15 – Illustration de la méthode RBS en mode canalisé sur un échantillon monocristallin vierge.

### Principe de la technique

En géométrie de canalisation, le faisceau de particules incidentes est orienté selon un axe ou un plan cristallin du monocristal. Les particules entrent dans le cristal avec un vecteur vitesse  $\vec{v}$  et sont dirigées par les rangées atomiques qui s'apparentent à des canaux. Ces rangées atomiques créent un potentiel continu (potentiel de corde),

grâce auquel les règles de conservation de l'énergie cinétique peuvent être appliquées, et servent ainsi de guides aux particules incidentes dans le solide. La trajectoire d'un ion peut être décrite par la variation de son énergie transverse  $E_T$ , *i.e.* en découplant son mouvement longitudinal (parallèle aux rangées atomiques) et son mouvement dans le plan transverse, selon l'équation :

$$E_T = E_0\psi^2 + E_p(r), \quad (3.11)$$

où :

$\psi$  est l'angle entre la trajectoire de la particule incidente et une rangée cristallographique ;

$E_0$  est l'énergie de la particule ;

$E_p(r)$  est l'énergie potentielle de la particule à la distance  $r$  d'une rangée atomique.

Si l'angle  $\psi$  est petit, les particules ont une trajectoire quasi rectiligne et n'entreront pas en collision avec les atomes de la cible ; elles sont dites "canalisées", c'est-à-dire guidées par le "potentiel de corde". Au contraire, si l'angle  $\psi$  est grand, les particules sont proches des atomes, des collisions peuvent se produire qui rendent la trajectoire de l'ion incohérente et similaire à celle d'un ion dans un milieu désordonné ; les particules sont dites "décanalisées". La limite entre ces deux régimes dépend de l'angle critique de canalisation.

L'intérêt du processus de canalisation réside dans sa sensibilité à l'arrangement des atomes dans le cristal. Cette technique est très sensible pour détecter par exemple les défauts type interstitiels de la structure cristalline induite par irradiation. Cela implique que la présence d'imperfections dans le cristal induit une augmentation du nombre de particules rétrodiffusées, due à la présence d'atomes déplacés sur le trajet du faisceau incident. Dans le cas de défauts ponctuels (*e.g.* atomes en position interstitielle, implantation d'ions étrangers), ce taux de rétrodiffusion augmente. Il apparaît un pic plus ou moins large (bosse) sur le spectre canalisé qui est directement proportionnel à la concentration de défauts à une profondeur donnée. En revanche, dans le cas de défauts étendus (*i.e.* boucles de dislocations, dislocations...), la fraction d'ions rétrodiffusés augmente de façon continue en fonction de la profondeur de pénétration dans le cristal, due à l'augmentation de l'énergie transverse des ions décanalisés.

### Alignement d'un monocristal

Lors d'une expérience de canalisation, le but est avant tout de trouver l'axe du cristal

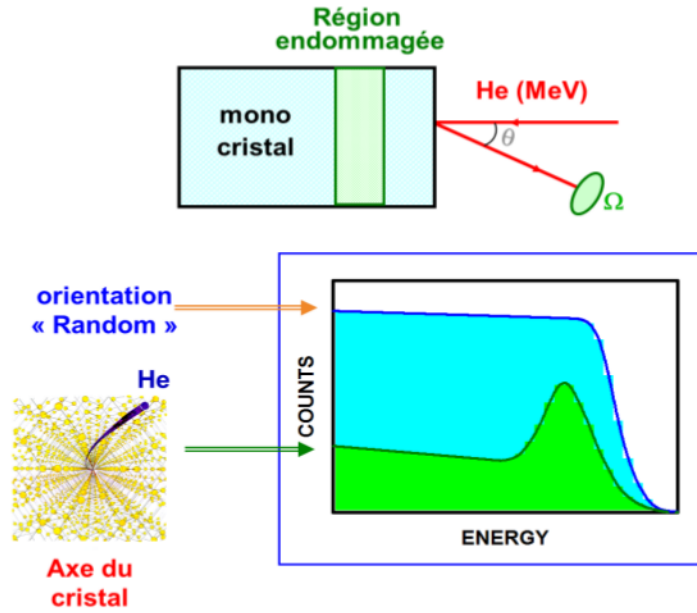


FIGURE 3.16 – Illustration de la RBS en mode canalisé sur un échantillon monocristallin endommagé par irradiation.

c'est-à-dire la position à laquelle le rendement de rétrodiffusion est minimum. Comme nul cristal n'est parfait (défauts natifs) on aura toujours, même dans l'axe, un léger rendement de rétrodiffusion. Pour cela, on place l'échantillon sur un porte-objet goniométrique situé à l'intérieur de la chambre d'analyse de l'accélérateur ARAMIS (Fig. 3.4), sous un vide d'environ  $10^{-7}$  Torr. Le goniomètre est constitué de deux tables de translation asservies à deux tables de rotation. Lorsque ces dernières sont sollicitées, il est important de noter que le point de concours des axes de rotation et du faisceau incident reste constant. Afin de positionner l'axe du cristal choisi dans l'alignement du faisceau incident, on joue sur les angles  $\phi$  et  $\theta$  du goniomètre de la manière suivante : (i) on effectue un cône d'angle  $\phi$  autour de la direction initiale du faisceau, (ii) à chaque valeur de  $\theta$ , on note les valeurs du nombre de particules rétrodiffusées dans une fenêtre en énergie préalablement fixée, (iii) on cherche le nombre minimum d'événements rétrodiffusés au cours des différentes variations de  $\phi$  et  $\theta$  afin de positionner au mieux l'axe du cristal dans l'alignement du faisceau.

Il est essentiel de comparer le spectre enregistré en géométrie de canalisation avec un spectre pour lequel le cristal est placé en position aléatoire ("random" en anglais) par rapport au faisceau incident. Pour obtenir ce spectre aléatoire, on utilise la technique du cristal tournant, qui consiste à faire tourner le cristal autour d'un cône (de quelques

degrés) autour de la position axiale de manière continue pendant l'analyse. Ce spectre aléatoire constitue la référence avec laquelle on normalise tous les spectres enregistrés en position canalisée. Le pic situé à la surface, communément appelé "pic surface", du spectre aligné est dû à la diffusion des ions incidents par les atomes de surface de l'échantillon, en effet avant de pénétrer dans l'axe du cristal les ions rencontrent fatalement les atomes de surface. La partie du spectre localisée immédiatement derrière le pic de surface correspond au minimum de la composante aléatoire du faisceau ( $\chi_{min}$ ).

Le rendement de canalisation  $\chi$  est défini comme le rapport entre le nombre de particules rétrodiffusées issus du spectre aligné  $R_C$  et le nombre de particules rétrodiffusées du spectre aléatoire  $R_A$  dans un intervalle d'énergie prédéfini et inchangé pour les deux mode d'analyse :

$$\chi = \frac{R_C}{R_A} \quad (3.12)$$

La valeur de  $\chi$  dépend de l'angle  $\psi$  ; le rendement est minimum ( $\chi_{min}$ ) lorsque  $\psi = 0$ . La valeur de  $\chi_{min}$ , mesurée à faible profondeur juste derrière le pic surface, détermine le degré de cristallinité, et donc la qualité d'un monocristal (le nombre de défauts natifs présents initialement dans les échantillons). Dans le cas de cristaux parfaits, cette valeur peut atteindre 0.02 - 0.04, particulièrement à basse température, car  $\chi_{min}$  dépend aussi de l'amplitude des vibrations thermiques.

Lorsque le faisceau incident est bien aligné par rapport à une direction cristallographique, la fraction des ions canalisés peut atteindre ainsi 95 à 98%, le rendement de rétrodiffusion, *i.e.* la quantité d'ions rétrodiffusés, diminue fortement.

Ce rendement varie selon : i) l'amplitude des vibrations thermiques des atomes de la cible autour de leur position d'équilibre et ii) du désordre cristallin de la cible. De plus, les particules incidentes subissent une décanalisation croissante en fonction de la profondeur de pénétration dans le solide, visible par une augmentation du rendement de rétrodiffusion en fonction de l'énergie (Fig. 3.16).

### 3.3.1.3 Analyse des spectres de canalisation : utilisation du code McChasy

Les spectres expérimentaux de canalisation ont été analysés à l'aide d'un code de simulation numérique qui s'appuie sur une approche statistique de type Monte-Carlo : le code McChasy pour Monte-Carlo CHAnneling SYmulations [75]. Ce code permet de calculer le taux d'endommagement du cristal et la distribution en profondeur des défauts induits par irradiation. Dans une première version, il se basait sur l'hypothèse que l'endommagement était créé par un déplacement aléatoire des atomes du cristal (simulant



une amorphisation). Dans une version plus récente, il permet également de simuler la présence de défauts étendus tels que des dislocations ou des boucles de dislocations.

La première étape pour l'utilisation du code consiste à introduire les paramètres de calcul liés à : (i) la cible (structure cristallographique, composition chimique, amplitude des vibrations thermiques de chaque espèce d'atome), (ii) l'ion incident (nature et énergie), (iii) la configuration expérimentale (géométrie de l'expérience : angle solide du détecteur, angle de rétrodiffusion, axe du cristal), nombre de particules incidentes (charge en coulomb), (iv) le pouvoir d'arrêt des particules d'analyse. La seconde étape permet de définir la profondeur simulée ainsi que son découpage en tranches d'épaisseurs allant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. L'ajustement du taux d'endommagement s'effectue pour chaque tranche prédéfinie en partant de la surface du cristal, au fur et à mesure des simulations. Le calcul consiste à reproduire les spectres en énergie expérimentaux. On choisit un nombre de particules incidentes prédéfini et selon leur trajectoire et leur probabilité de rétrodiffusion dans le solide on trace le spectre de décanalisation de ces particules. Tant que la correspondance entre le spectre expérimental et la simulation n'est pas parfaite, on relance un nouveau calcul (avec de nouvelles valeurs pour le taux d'endommagement par tranche) jusqu'à l'obtention d'un résultat satisfaisant. Plus le nombre choisi de particules incidentes est élevé, meilleure sera la précision et l'affinement des spectres.

### 3.3.2 Diffraction des rayons X

#### 3.3.2.1 Principe

En bombardant sous vide une anticathode de cuivre avec des électrons (émis par un filament de tungstène), on produit des rayons X caractéristiques du cuivre, soit pour ce qui nous concerne ici, les raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  de longueur d'onde respective de l'ordre de 0,15406 nm et 0,15448 nm. Ces rayons X vont interagir avec les atomes du milieu en étant diffusés et en se propageant alors dans toutes les directions. Cette diffusion peut être cohérente, c'est-à-dire sans transfert d'énergie au milieu. Dans ce cas les X sont diffusés par les plans et les ondes interfèrent. Lorsque ces interférences sont en phase, elles sont dites "constructives" et obéissent à la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.13)$$

où  $n_\lambda$  est l'ordre de la réflexion, c'est un nombre entier,  $\theta$  est l'angle de Bragg, *i.e* l'angle entre le faisceau incident et la famille des plans atomiques (hkl) diffractants.

Cette loi permet de déterminer l'équidistance  $d_{hkl}$  des plans atomiques. Une maille élémentaire d'un cristal est déterminée par un trièdre formé par trois vecteurs de base  $a, b, c$ , faisant entre eux les angles  $\alpha, \beta, \gamma$  comme le montre la figure 3.17. Le pavage des nœuds dans l'espace est représenté par les vecteurs rangées définis par  $n = ua + vb + wc$  ( $u, v$  et  $w$  étant des entiers). À ce réseau direct correspond un réseau réciproque : les vecteurs  $a^*; b^*; c^*$  tels que  $a \times a^* = 1, b \times b^* = 1, c \times c^* = 1, a \times b^* = 0, a \times c^* = 0, b \times a^* = 0, b \times c^* = 0, c \times a^* = 0, c \times b^* = 0$ . De la même manière, les vecteurs rangées du réseau réciproque sont :  $n^* = ha^* + kb^* + lc^*$  ( $h, k$  et  $l$  étant des entiers, appelés indices de Miller). En conséquence, un vecteur rangée du réseau réciproque est normal à un plan réticulaire du réseau direct.

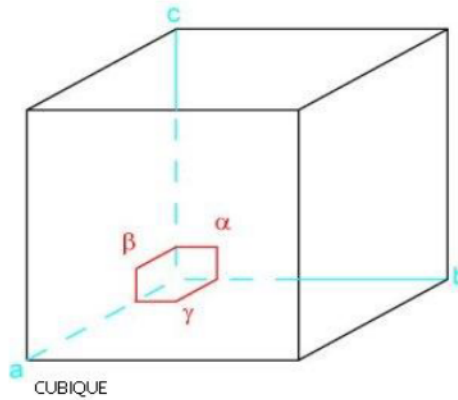


FIGURE 3.17 – Maille cristalline avec ses vecteurs de base  $a, b, c$  et ses angles  $\alpha, \beta, \gamma$ .

Pour appréhender le principe du réseau réciproque, on peut aussi réaliser une représentation de la sphère d'Ewald figure 3.18. La sphère d'Ewald est une construction géométrique utilisée dans la description théorique de la diffraction par un solide. Dans une géométrie de diffraction donnée, elle permet de déterminer graphiquement les points du réseau réciproque, c'est-à-dire les familles de plans cristallins, donnant lieu à la diffraction. Dans la géométrie la plus simple, on considère un faisceau incident monochromatique sur un cristal fixe. Le faisceau est décrit par son vecteur d'onde, généralement noté  $\vec{k}_i$  de direction et de longueur fixées par l'expérience. Le cristal est décrit par son réseau réciproque, dont l'orientation est également fixée par les conditions de l'expérience.

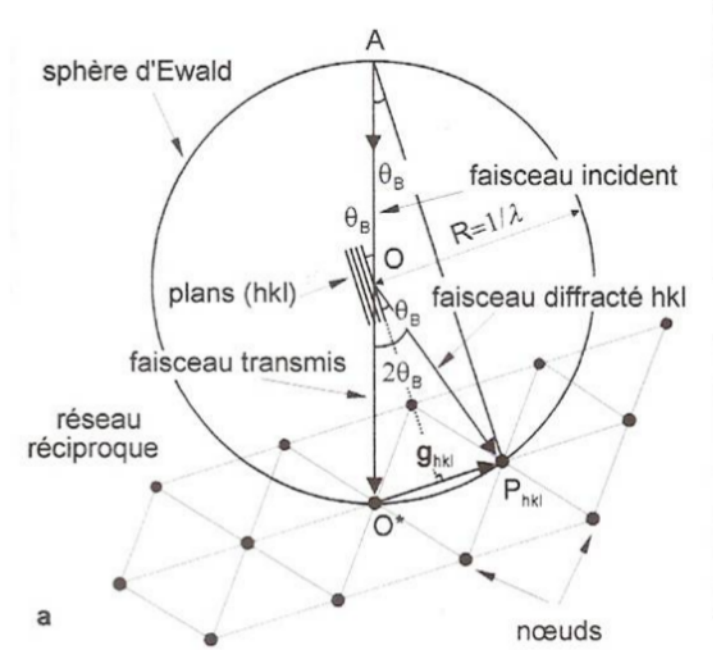


FIGURE 3.18 – Sphère d'Ewald et représentation du réseau réciproque.

Le rayonnement diffusé par le cristal peut avoir a priori n'importe quelle direction ; on impose simplement que son énergie soit identique à celle du faisceau incident (hypothèse de la diffusion élastique). Graphiquement, le vecteur d'onde  $\vec{k}_d$  correspondant au faisceau diffusé sera donc de même longueur que le vecteur du faisceau incident.

On s'intéresse au vecteur de diffusion  $\vec{k}$  défini par  $\vec{k}_d - \vec{k}_i$ . La sphère d'Ewald est la sphère définie par le lieu des extrémités possibles du vecteur  $\vec{k}$  pour toutes les directions possibles du faisceau diffusé. Cette sphère contient l'origine du réseau réciproque et a pour rayon  $2\pi/\lambda$ .

La théorie de la diffraction montre qu'il y a diffraction, c'est-à-dire interférences constructives des faisceaux diffusés, à condition que l'extrémité de  $\vec{k}$  corresponde à un point du réseau réciproque : c'est la condition de Laüé. La condition dite de Laüé implique que le vecteur de diffraction  $\vec{k}$  soit égal à la différence entre le vecteur d'onde incident  $\vec{k}_i$  et le vecteur d'onde diffracté  $\vec{k}_d$  (avec  $\vec{k}_i = \vec{k}_d$  en diffusion élastique) :

$$\vec{k} = \vec{k}_d - \vec{k}_i = \frac{\vec{u}_d - \vec{u}_i}{\lambda} \quad (3.14)$$

avec  $\vec{k}_i = \frac{\vec{u}_i 2\pi}{\lambda}$  et  $\vec{k}_d = \frac{\vec{u}_d 2\pi}{\lambda}$  et  $k = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$  et  $\vec{u}_i$  et  $\vec{u}_d$  sont des vecteurs unitaires dans les directions incidente et diffractée. Le vecteur de diffraction  $\vec{k}$  est un vecteur du réseau réciproque :  $\vec{k} = \vec{g} = (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*)$  où  $\vec{g}$  est un vecteur de l'espace réciproque

représentant la famille de plan (hkl) du réseau direct. Les vecteurs d'ondes sont alors des nœuds du réseau réciproque. Graphiquement, les familles de plans atomiques qui diffractent dans les conditions de l'expérience correspondent donc aux points du réseau réciproque qui se trouvent sur la sphère d'Ewald.

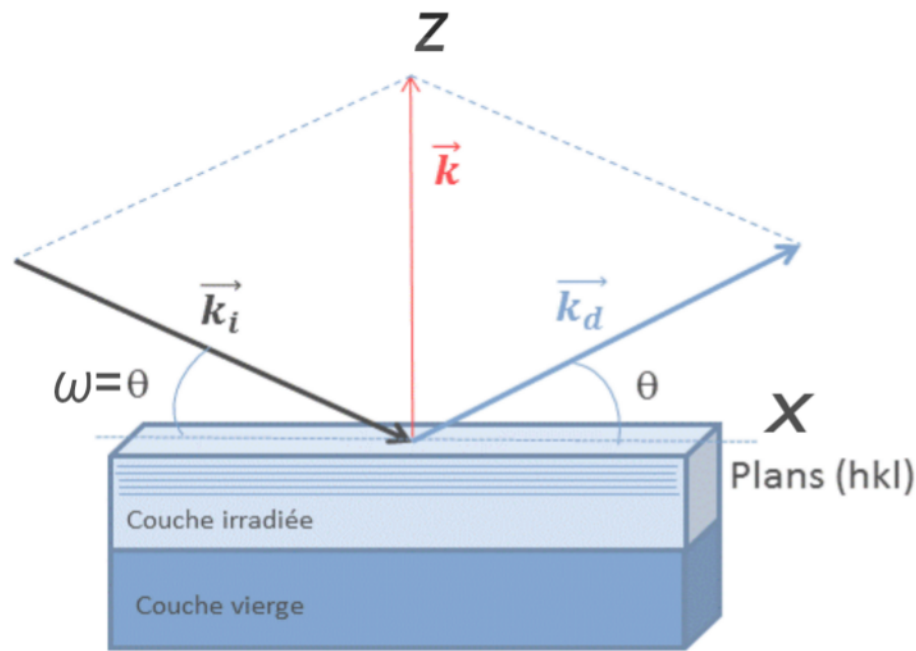


FIGURE 3.19 – Condition de diffraction exprimée dans le réseau direct par la loi de Bragg.

### Géométrie symétrique

Dans la géométrie symétrique  $\theta/2\theta$  (Fig. 3.19), l'angle d'incidence  $\theta$  (entre le rayonnement incident et la surface de l'échantillon) est égal à l'angle d'émergence  $\theta$  (entre la surface de l'échantillon et le détecteur) et l'angle entre les faisceaux incident et diffracté est égal à  $2\theta$ . Dans cette géométrie, le vecteur de diffraction  $\vec{k}$  est normal aux plans diffractants, il n'a pas de composante dans le plan :  $\vec{k} \equiv \vec{k}_z$ . Dans l'espace réciproque, le balayage  $\theta/2\theta$  consiste à faire varier la norme du vecteur de diffraction uniquement, mais pas sa direction. Les plans cristallographiques en position de Bragg donnent lieu à un pic de diffraction, dont la forme peut être ajustée principalement par une gaussienne, par une lorentzienne et plus fréquemment par une fonction pseudo-Voigt. Le maximum

de ce pic est situé à l'angle  $2\theta$  donné par la loi de Bragg (Eq. 3.13). Son élargissement provient d'une contribution expérimentale, liée à la résolution du goniomètre et d'une contribution intrinsèque à l'échantillon résultant de :

- la présence de **microdéformations** ou **microcontraintes** dans l'échantillon (distribution hétérogène des distances) ;
- **la taille finie des domaines cohérents de diffraction** dans la direction du vecteur de diffraction.

D'après les spectres de diffraction obtenus, on pourra obtenir la distance inter-réticulaires des plans de diffraction (hkl) d'après la loi de Bragg,  $d_{hkl}$ , qui est aussi dans le cas d'une maille cubique égale à :

$$d_{hkl} = \left[ \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.15)$$

où  $h, k, l$  sont les indices de Miller et  $a$  est le paramètre de maille. On pourra donc déduire des spectres l'évolution du paramètre de maille en fonction de l'irradiation, ainsi que la déformation élastique normale à la surface de l'échantillon.

### Géométrie asymétrique

Dans cette géométrie, l'angle d'incidence n'est plus égal à l'angle d'émergence :  $\omega = \theta \pm \alpha$  (Fig. 3.20). On utilise cette géométrie pour effectuer des balayages en  $\omega$ , dits *rocking-curves* : l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est maintenu égal à  $2\theta_B$  ( $\theta_B$  étant l'angle de Bragg pour la réflexion hkl considérée), alors que l'angle d'incidence  $\omega$  parcourt un domaine angulaire situé autour de  $2\theta_B/2$ . Ainsi l'échantillon se "balance" autour de la direction du vecteur de diffraction  $\vec{k}_B$  qui correspond à la situation où  $\omega = \theta_B$  ;  $\vec{k}_B$  est le vecteur de diffraction au maximum du pic de diffraction obtenu lors d'un balayage  $\theta/2\theta$  sur les mêmes plans cristallographiques. Dans l'espace réciproque, un balayage  $\omega$  revient à maintenir constante la norme du vecteur de diffraction et à faire varier sa direction. Il possède alors une composante dans et hors du plan.

Cette technique a été utilisée pour définir la qualité de nos monocristaux. En effet, dans le cas de monocristaux parfaits ; la rocking-curve ne présente qu'un seul pic. Lorsqu'on a de la **mosaïcité**, celle-ci engendre une distribution angulaire des plans diffractants autour de la direction de  $\vec{k}_B$  ; cette contribution se définit par un angle de désorientation  $\alpha$ , la largeur à mi-hauteur d'une distribution supposée gaussienne.

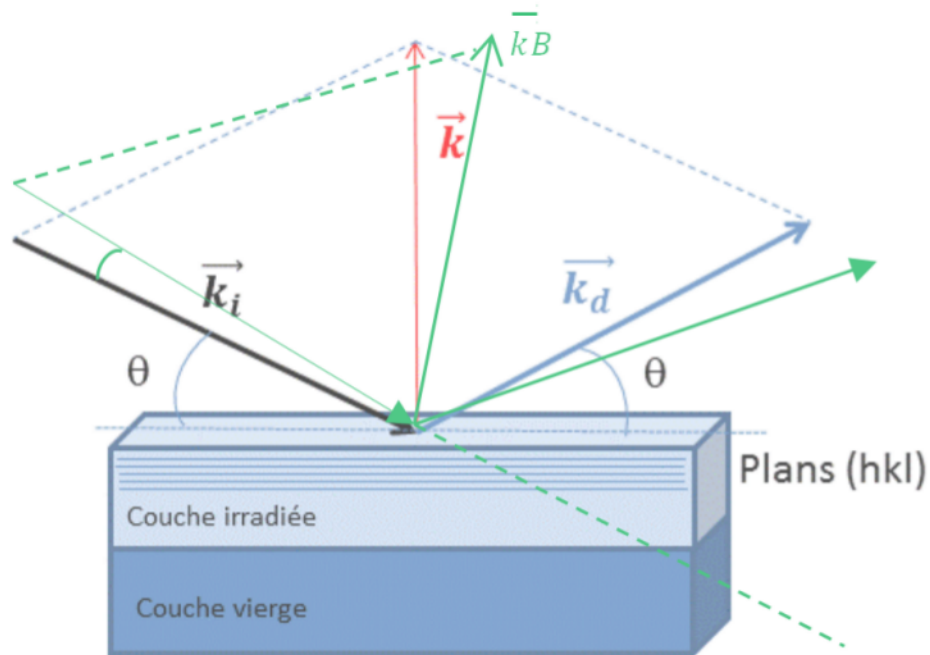


FIGURE 3.20 – Condition de diffraction exprimée dans le réseau réciproque, cas d'un balayage *rocking-curve*.

### 3.3.2.2 Appareillage

#### Diffractomètre X'Pert Philips

Les expériences en diffraction X en haute résolution sur les monocristaux de SiC, TiC et ZrC ont été menées avec un diffractomètre 4 cercles Philips X'Pert Material Research Diffractometer disponible à l'Institut d'Electronique Fondamentale sur le campus de l'Université d'Orsay.

Cet appareil est équipé d'un porte-échantillons (Fig. 3.22) autorisant des déplacements angulaires selon les angles phi  $\varphi$ , psi  $\psi$ , omega  $\omega$  et theta  $\theta$ . Dans le cas le plus simple, le porte-échantillon est une simple pièce motorisée (montage  $\theta - 2\theta$ ). Il permet en général de faire tourner l'échantillon dans son plan ; en effet, comme seule une petite portion de l'échantillon est éclairée (un rectangle étroit), le fait de faire tourner l'échantillon permet de balayer un disque, le signal collecté représente donc une plus grande surface d'échantillon. Ceci permet d'englober plus de cristallites, et donc d'avoir une meilleure représentation statistique. Pour certaines mesures, notamment de texture ou



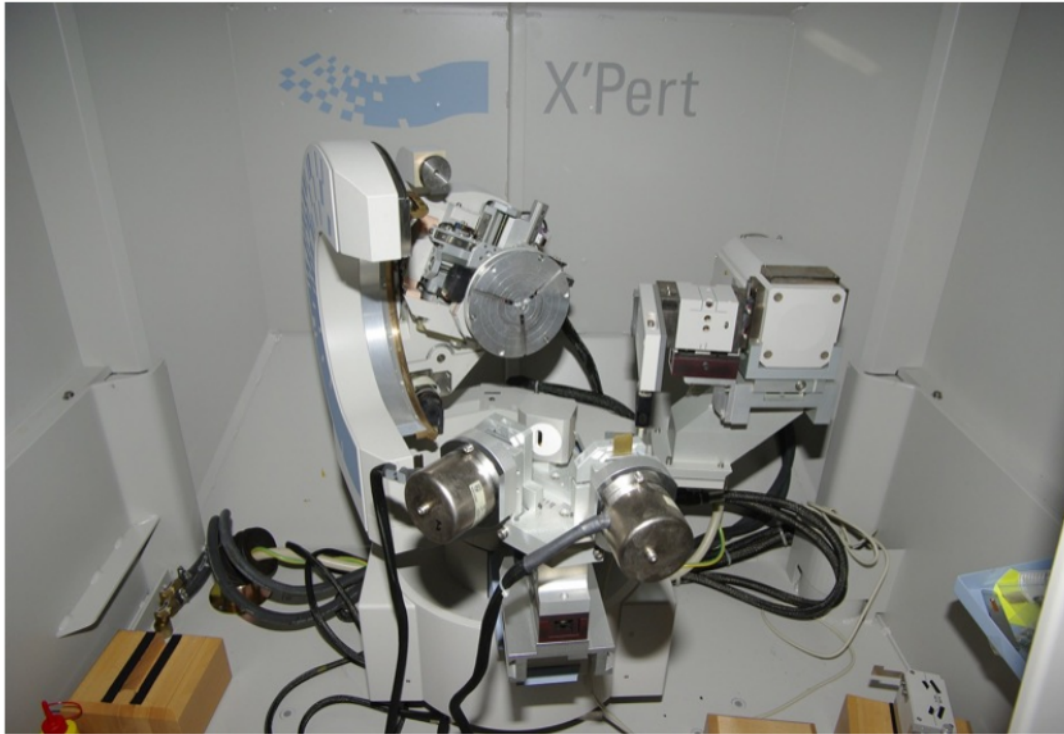
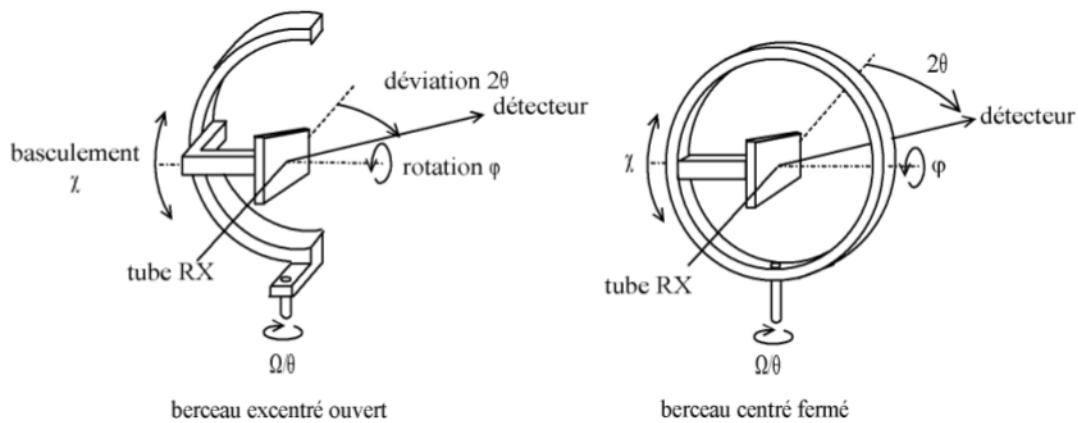


FIGURE 3.21 – Diffractomètre Philips X'Pert MRD.

de contraintes, il est nécessaire de faire varier la position de l'échantillon sous le faisceau (le faisceau est alors ponctuel). On utilise pour cela un goniomètre à trois cercles ou « berceau d'Euler » :

FIGURE 3.22 – Goniomètre ouvert utilisé pour les expériences DRX, définition des angles  $\varphi$ ,  $\psi$  et  $\omega$ .

balancement de l'échantillon (rocking)  $\omega$  (ou  $\theta$  lorsque l'on est en géométrie Bragg) ;  
inclinaison (tilt)  $\chi$  ou  $\psi$  (la différence étant la référence 0) ; rotation dans le plan (spin)

$\varphi$ . À ceci se rajoute la position  $2\theta$  du détecteur, on parle donc de « montage à quatre cercles ».

Le porte-échantillon permet aussi de faire varier la position de l'échantillon selon les axes  $x$ ,  $y$  et/ou  $z$ .

On peut également déplacer micrométriquement l'échantillon selon les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  face au faisceau de rayons X (RX). Ces RX sont produits par une cathode de cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) alimentée à 40 kV et 40 mA. On obtient un faisceau parallèle produit par un miroir parabolique, et un monochromateur constitué de quatre cristaux de germanium Ge-220. La précision du système est de l'ordre de  $0,001^\circ$  pour les angles  $2\theta$  et  $\omega$ . La précision des angles  $\varphi$  et  $\psi$  est de  $0,01^\circ$ . La résolution finale que nous pouvons espérer est de  $0,006^\circ$  sur la largeur à mi-hauteur en  $2\theta$ . Pour les monocristaux de TiC et ZrC la taille des échantillons est similaire, en revanche les monocristaux de SiC sont beaucoup plus grands ainsi la comparaison des intensités intégrées ne sera pas possible de même pour la comparaison monocristaux/polycristaux, le signal de diffraction étant proportionnel à la quantité de matière analysée.

### 3.3.3 Microspectroscopie Raman

La méthode doit son nom au physicien Chandrasekhar Venkata Raman, qui s'intéressait au phénomène de diffusion inélastique de la lumière. En 1928 il parvint à mettre en évidence l'effet qui portera plus tard son nom "*effet Raman*". Cet effet est illustré sur la figure 3.23.

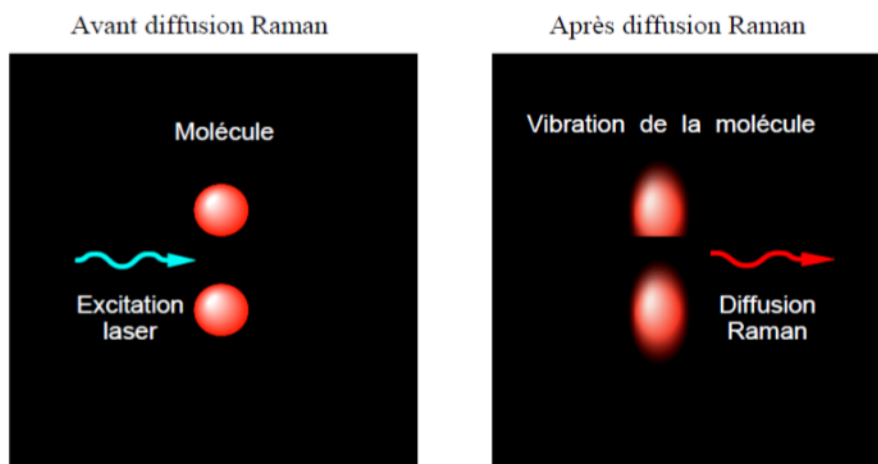


FIGURE 3.23 – Représentation schématique de l'effet raman.



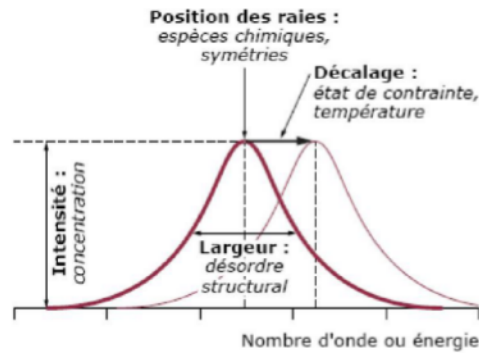


FIGURE 3.24 – Illustration sur les informations déduites des spectres Raman.

La méthode qui repose sur l'effet Raman est une méthode non destructive et nécessite très peu de matière ( $1\mu\text{g}^3$ ). La spectroscopie Raman est sensible à la nature des liaisons chimiques dans un solide. Elle est utilisée pour observer les fréquences vibrationnelles, rotationnelles et autres modes de basse fréquence dans les solides. Cette technique repose sur la diffusion inélastique d'une lumière monochromatique. Suite à l'interaction d'un faisceau laser avec les modes vibrationnels de la matière, l'énergie des photons du laser (et donc sa fréquence en  $\text{cm}^{-1}$ ) peut se déplacer vers les hautes ou vers les basses fréquences (diffusion Raman) bien que la majeure partie des photons incidents soient diffusés sans changement d'énergie (diffusion Rayleigh). Ces déplacements donnent des informations sur les modes de vibrations de l'échantillon analysé. L'allure des pics (largeur, intensité) donnent des indications sur le taux de désordre et/ou le taux de cristallinité présent dans l'échantillon comme illustré sur la figure 3.24. En effet, la position des raies nous renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon (type de liaisons), la largeur des pics à mi-hauteur fournit des informations sur la structure de l'échantillon, l'intensité d'un pic peut éventuellement être liée à la concentration des espèces (mais attention car l'état de surface influe sur la réponse Raman), le déplacement des pics, même minime, est l'information essentielle. Elle est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température du matériau.

La spectroscopie Raman est de plus en plus exploitée pour caractériser l'évolution structurale d'un échantillon irradié aux ions aussi bien dans les carbures que les oxydes. La micro-spectroscopie Raman peut également être utile pour caractériser les défauts créés par irradiation sur le parcours des ions, cela apporte de nouvelles informations sur la quantité des dommages induits ainsi que la modification de structure en fonction de la profondeur de pénétration des ions. Cette méthode peut également mettre en

évidence les effets de synergie entre dépôts d'énergie électronique et nucléaire dans les matériaux [76].

### 3.3.3.1 Principe

#### Polarisabilité et moment induit

Une molécule avec un moment dipolaire, animée d'un mouvement périodique en rotation ou en vibration émet un rayonnement électromagnétique due à l'accélération de son moment dipolaire. La fréquence de ce rayonnement correspond à celle du mouvement de la molécule. Une molécule (sans moment dipolaire au repos) est susceptible d'acquérir un moment lors d'un mouvement induit par une radiation lumineuse et ainsi d'émettre de l'énergie. Lorsque la vibration d'une molécule engendre un moment dipolaire oscillant, il y a *émission* dans l'infrarouge. Inversement quand un rayonnement infrarouge est susceptible d'induire un mouvement périodique du moment dipolaire de la molécule correspondant à un mode de vibration possible, il peut y avoir *absorption* de ce rayonnement. En diffusion Raman, **le champ électrique  $\vec{E}$  de la radiation monochromatique de fréquence  $\nu_0$  induit dans la molécule un moment dipolaire  $\vec{p}$  oscillant à la fréquence  $\nu_0$ .** Une molécule étant placée dans un champ électrique d'orientation et d'intensité données, ses noyaux tendent à se déplacer dans le sens du champ et les électrons dans le sens opposé. De cette séparation des charges résulte bien un moment dipolaire induit  $\vec{p}$ . Cette séparation dépendant nécessairement de la structure électronique des liaisons de la molécule et de leurs orientations, on ne s'attend pas à ce que les deux vecteurs  $\vec{E}$  et  $\vec{p}$  soient nécessairement parallèles. Le moment  $\vec{p}$  induit dans la molécule par le champ électrique  $\vec{E}$  peut être exprimé (en première approximation) par la relation :

$$\vec{p} = [\alpha] \times \vec{E}, \quad (3.16)$$

où  $[\alpha]$  est un tenseur de polarisabilité. Si on tient compte du caractère oscillant du champ électrique de fréquence  $\nu_0$ , soit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t. \quad (3.17)$$

on a alors :  $\vec{p} = [\alpha] \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$ .

D'autre part, suite aux mouvements de vibration de la molécule de fréquence  $\nu_R$ , le

tenseur de polarisabilité sera également modulé dans le temps selon :

$$[\alpha] = [\alpha]_0 + [\alpha'] \cos 2\pi\nu_R t, \quad (3.18)$$

où  $[\alpha]_0$  est la polarisabilité de la molécule au repos et  $[\alpha']$  est l'amplitude de la partie variable dans le temps. Le moment induit  $\vec{p}$  se trouve donc doublement modulé, ce qui se traduit par l'expression :

$$\vec{p} = [\alpha] \vec{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \vec{E}_0 \times ([\alpha]_0 + [\alpha'] \cos 2\pi\nu_R t) \cos 2\pi\nu_0 t, \quad (3.19)$$

d'après les formules de Simpson, on obtient :

$$\vec{p} = \vec{E}_0 ([\alpha]_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} [\alpha'] \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_R)t + \frac{1}{2} [\alpha'] \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_R)t), \quad (3.20)$$

ainsi la modulation du moment dipolaire induit nous amène à l'émission des fréquences  $\nu_0$  (Rayleigh),  $\nu_0 + \nu_R$  (anti-Stokes) et  $\nu_0 - \nu_R$  (Stokes). Ce phénomène est illustré dans le paragraphe suivant.

### Stokes et anti-Stokes

On considère un matériau éclairé par une lumière monochromatique. Le matériau va émettre une radiation qui contient deux signaux différents. Le premier largement majoritaire (dans 99,999% des cas) correspond à la diffusion Rayleigh cohérente sans changement d'énergie entre les photons, cette diffusion est totalement *élastique*. Dans 0,001% des cas, les photons vont échanger de l'énergie avec le milieu, on parle alors de diffusion *inélastique*. En effet le photon incident d'énergie  $h\nu_0$  peut faire passer une molécule à un niveau d'énergie supérieur, le photon diffusé  $h\nu_R$  a perdu de l'énergie. Il donnera lieu à une raie Stokes de plus faible énergie que la source excitatrice. Si la molécule est déjà dans un état vibrationnel excité alors elle peut retourner vers son état fondamental et le photon diffusé peut gagner de l'énergie  $h\nu_R$  supérieure à l'énergie excitatrice et qui donnera lieu à une raie anti-Stokes. Le phénomène est illustré sur la figure 3.25.

Un spectre de diffusion va donc comporter la raie très intense Rayleigh (fréquence de l'excitatrice conservée  $\nu_0$ ) et deux séries de raies peu intenses les raies Raman, situées symétriquement de part et d'autres de celle-ci. Les bandes de diffusion sont observées aux fréquences  $\nu$  et sont caractérisées par des déplacements  $\Delta\nu$  tels que :  $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ , qui peuvent être positifs ou négatifs. Les valeurs absolues de ces déplacements  $\Delta\nu$  correspondent à des énergies du domaine vibrationnel, on désigne par le terme de fréquence

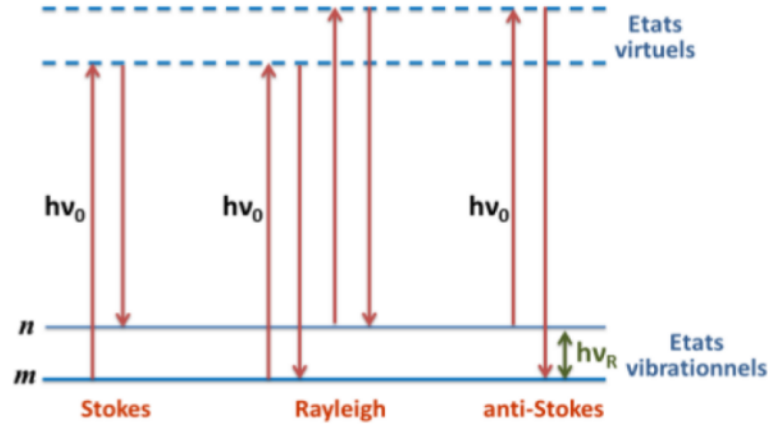


FIGURE 3.25 – Description des échanges d'énergie pour les diffusions Rayleigh, Stokes et anti-Stokes.

Raman  $\nu_R$ . On exprime ces fréquences en nombre d'onde, c'est-à-dire en  $\text{cm}^{-1}$ . Les fréquences Raman sont indépendantes de la fréquence excitatrice. Les raies de déplacement négatif, les plus intenses, sont désignées sous le terme de "raie Stokes", les raies de déplacement positif sont les raies "anti-Stokes". Les phénomènes de diffusion Rayleigh sont plus efficaces que la diffusion Raman. L'intensité Rayleigh est égale à environ 1/1000ème de celle de la source excitatrice tandis que l'intensité Raman équivaut à environ 1/ 1000000ème de la source excitatrice. Comme la fluorescence est beaucoup plus intense que toutes les diffusions Rayleigh et Raman, elle peut parfois masquer les spectres Raman et a été une des causes du développement difficile de la méthode Raman.

L'intensité  $I_{nm}$  observée pour une transition  $n \leftarrow m$  est proportionnelle au carré du moment induit correspondant  $P_{nm}^{\rightarrow}$ . Elle fait aussi intervenir la puissance quatrième de la fréquence de l'excitatrice corrigée de la fréquence de la transition  $\nu_{nm}$  comme dans l'équation 3.21 :

$$I_{nm} = C(\nu_0 - \nu_{nm})^4 (P_{nm}^{\rightarrow})^2 \quad (3.21)$$

Les intensités des raies Rayleigh et Raman sont donc proportionnelles à la puissance quatrième de la fréquence excitatrice,  $\nu_0^4$ . Ainsi, si l'excitatrice est une lumière blanche, la diffusion Rayleigh sera plus intense pour sa composante bleue : c'est là l'origine de la couleur du ciel à dominante bleue. Cette expression concerne la diffusion Rayleigh lorsqu'il n'y a pas de transition entre l'état fondamental  $m$  et un état  $n$ , c'est à dire lorsque  $\nu_{nm} = 0$ . Il s'agit de diffusion Raman lorsque  $m$  étant l'état fondamental,  $n$  est un état de vibration excité. La fréquence  $\nu_{nm}$  est alors une fréquence raman  $\nu_R$ ,  $n \neq m$ ,

alors :

$$\nu_{nm} = \nu_R = \frac{E_n - E_m}{h} \quad (3.22)$$

La constante C de l'équation 3.21 est supposée prendre en compte les populations des états n et m respectivement  $N_n$  et  $N_m$  et leurs dégénérescences  $g_n$  et  $g_m$ .

Le rapport des intensités des raies Stokes et anti-Stokes correspondant à une même transition est donné par :

$$\frac{I_S}{I_A} = \left( \frac{\nu_0 - \nu_{nm}}{\nu_0 + \nu_{nm}} \right)^4 \frac{N_n g_m}{N_m g_n} \quad (3.23)$$

Ou encore si on exprime le rapport des populations au moyen du facteur de Boltzmann :

$$\frac{N_n g_m}{N_m g_n} = e^{\frac{E_n - E_m}{kT}} \quad (3.24)$$

alors on a :

$$\frac{I_S}{I_A} = \left( \frac{\nu_0 - \nu_{nm}}{\nu_0 + \nu_{nm}} \right)^4 \times e^{\frac{E_n - E_m}{kT}} \quad (3.25)$$

Les raies anti-Stokes seront donc toujours moins intenses que les raies Stokes correspondantes. Leurs intensités deviennent d'autant plus faibles que leurs fréquences  $\nu_R$  sont élevées et que la température baisse. Le rapport de ces intensités peut conduire à une mesure de la **température absolue T**, ce qui est remarquable car la plupart des thermomètres nous indiquent une température relative.

### Règles de sélection

Pour approfondir les phénomènes spectroscopiques, on sait qu'il faut remplacer le formalisme classique par un formalisme de mécanique quantique. Il est nécessaire de faire appel à la théorie de la mécanique quantique. La probabilité d'une transition  $n \leftarrow m$  entre deux états stationnaires  $\Psi_m$  et  $\Psi_n$ , on doit faire intervenir à la place du moment induit  $\vec{p} = [\alpha]\vec{E}$ , le moment induit de transition  $\vec{p}_{mn}$  :

$$\vec{p}_{mn} = \langle \Psi_m | [\hat{\alpha}] | \Psi_n \rangle \vec{E} = [\alpha]_{mn} \vec{E} \quad (3.26)$$

Dans cette expression du moment induit de transition,  $[\hat{\alpha}]$  est l'opérateur (tensoriel) de polarisabilité et  $[\alpha]_{mn}$  le tenseur de polarisabilité de transition pour la transition  $n \leftarrow m$ . On considère la molécule vibrante et comme les amplitudes des vibrations sont

supposées faibles dans l'hypothèse harmonique, on peut développer  $[\alpha]$  en une série de Taylor limitée aux deux premiers termes, soit :

$$[\alpha] = [\alpha]_0 + \left( \frac{\delta[\alpha]}{\delta Q_k} \right) Q_k, \quad (3.27)$$

où l'indice 0 indique que les valeurs constantes sont prises à l'équilibre. Cette approximation, dite encore d'harmonicité électrique, permet d'écrire le tenseur de polarisabilité de transition pour la transition  $n \leftarrow m$  sous la forme :

$$[\alpha]_{mn} = \langle \Psi_m | [\hat{\alpha}]_0 | \Psi_n \rangle + \left( \frac{\delta[\alpha]_{mn}}{\delta Q_k} \right)_0 \langle \Psi_m | Q_k | \Psi_n \rangle \quad (3.28)$$

Cette expression exprime les conditions générales pour que le phénomène de diffusion se produise.

- Le premier terme est généralement nul, par suite de l'orthogonalité des fonctions d'onde. Toutefois, cette orthogonalité disparaît lorsque  $n = m$  et ce terme cesse d'être nul. Il correspond alors à la **diffusion Rayleigh**.
- L'intégrale  $\langle \Psi_m | Q_k | \Psi_n \rangle$  disparaît en l'absence de conditions particulières mais prend une valeur non nulle lorsque  $n = m \pm 1$ , c'est-à-dire pour les transitions fondamentales. Ainsi, seules les transitions fondamentales sont actives en diffusion Raman. Ce second terme décrit la **diffusion Raman** en faisant intervenir le tenseur de polarisation dérivé par rapport à la coordonnée normale :  $[\alpha] = \left( \frac{\delta[\alpha]}{\delta Q_k} \right)_0$

Les déterminations de l'*intensité* ou de la *polarisation* des raies Raman devront donc faire intervenir ce tenseur dérivé. Ces déterminations sont complexes et on peut se limiter en général à la question de savoir si un mode particulier, correspondant à une coordonnée normale  $Q_k$  donnée, est **actif** ou **inactif** en diffusion Raman. La théorie des groupes de symétrie permet de répondre à cette question. Les considérations de symétrie permettent de savoir si le mode considéré donne lieu à une raie Raman polarisée ou non.

### 3.3.3.2 Appareillage

Le laboratoire JANNuS s'est équipé fin 2012 d'un spectromètre micro-Raman confocal inVia Reflex<sup>TM</sup> de chez Renishaw visible sur la figure 3.26. Le spectromètre est équipé d'une source de lumière laser Nd/YAG doublée en fréquence d'une puissance de 100 mW à une longueur d'onde de 532 nm.

Le **spectromètre** décrit sur la figure 3.27 est stigmatique confocal à simple étage comprenant les fonctionnalités suivantes :

- Un spectrographe stigmatique à simple étage de focale 250 mm,



FIGURE 3.26 – Spectromètre Raman Renishaw inVia Reflex.

### inVia Raman microscope

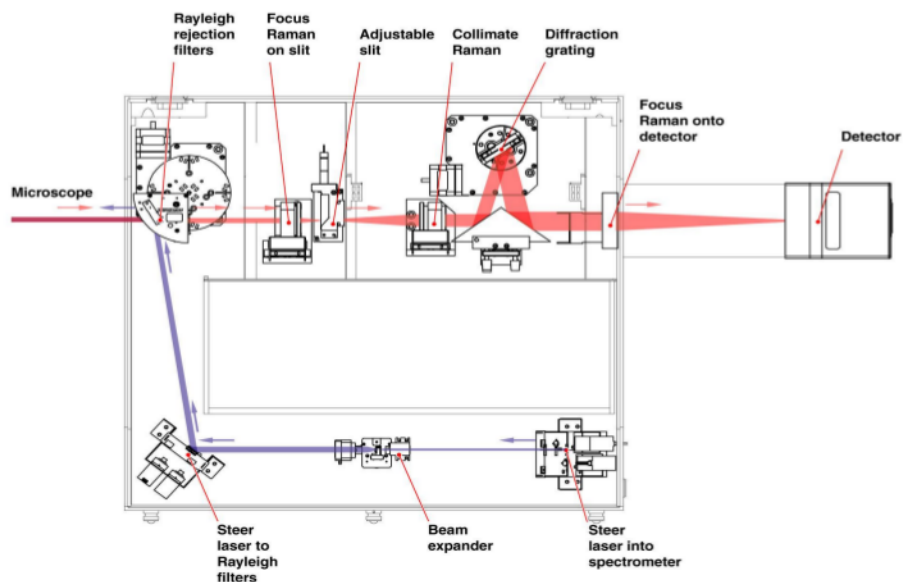


FIGURE 3.27 – Schéma intérieur du spectromètre Raman Renishaw inVia Reflex.

- Des filtres de puissance laser : 16 niveaux (de 0,00005 à 100%),
- Deux jeux de filtres de réjection : des filtres diélectriques "edge" et des filtres

- basses fréquences permettant respectivement une coupure à  $50\text{ cm}^{-1}$  et  $10\text{ cm}^{-1}$  de la raie Rayleigh,
- Des éléments de polarisation,
  - Deux réseaux holographiques :  $2400\text{ t/mm}$  et  $1800\text{ t/mm}$ ,
  - Un détecteur CCD refroidi par effet Peltier ( $-70^\circ\text{C}$ ). Un détecteur un pouce, 1024 pixels ( $26\text{ }\mu\text{m/pixel}$ ), une gamme spectrale de 200-1060 nm,
  - Un pack d'automatisation incluant les fonctionnalités suivantes : auto alignement du laser et du dispositif confocal, changement automatique des filtres de réjection et des réseaux holographiques, procédures automatiques de calibration et de correction incluant une source de gaz de référence, une source de lumière blanche et un échantillon de silicium interne pour l'étalonnage des spectres.

**Le microscope** est un Leica DM2500 spécialement adapté au système incluant :

- Un dispositif d'illumination en réflexion,
- De 5 objectifs :  $\times 5$ ,  $\times 10$ ,  $\times 20$ ,  $\times 50$ ,  $\times 50$  Longue Focale,  $\times 100$ ,
- Une binoculaire,
- Une caméra vidéo couleur.

### Application

Cette technique s'applique très bien à l'étude de la cristallinité des matériaux. La figure 3.28 nous donne un exemple d'étude sur Si cristallin (spectre jaune), ce dernier présente des pics très fins, le plus intense se situant vers  $521\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres vert et bleu correspondent à des échantillons de Si dont la proportion de cristal est moindre que pour l'échantillon précédent sur le spectre jaune. Le Si non cristallin (amorphe) est représenté par le spectre rouge, la raie cristalline centrée à  $521\text{ cm}^{-1}$  a quasiment disparue pour laisser place à une bande beaucoup plus large centrée à  $480\text{ cm}^{-1}$ , les angles et les énergies de liaison varient avec le désordre. On peut déduire du rapport d'intensité cristal/amorphe la fraction cristalline résiduelle du silicium.

## 3.3.4 Microscopie électronique en transmission : MET

### 3.3.4.1 Principe

Cette méthode optique et électronique va nous permettre d'obtenir des images agrandies de nos échantillons. L'utilisation du faisceau d'électrons de faible longueur d'onde ( $\lambda = 0,025\text{ }\text{\AA}$ ) permet l'observation à l'échelle atomique. La microscopie en transmission permet d'étudier la microstructure des matériaux grâce à un faisceau d'électrons trans-



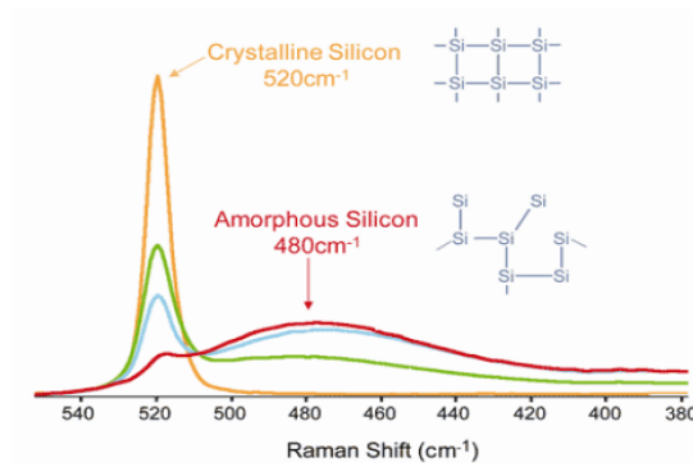


FIGURE 3.28 – Spectres Raman du silicium cristallin et amorphe, en ordonnée : unité arbitraire.

mis au travers d'un échantillon ultra mince (quelques centaines de nanomètres tout au plus). On obtient ainsi des images dont les contrastes (interaction électrons/matière) peuvent varier en fonction de la nature et de la quantité de défauts présents dans l'échantillon (dislocations, boucles de dislocations, cavités...) mais aussi des conditions d'imagerie. Si on se place toujours dans les mêmes conditions, on va pouvoir comparer l'endommagement entre les différents échantillons irradiés. Il y a deux modes possibles pour utiliser un MET, le *mode image*, où par l'intermédiaire de plusieurs lentilles, on obtient une image agrandie de l'échantillon et le *mode diffraction* où on utilise la diffraction des électrons pour obtenir des clichés de diffraction indiquant notamment si l'échantillon est toujours cristallin ou non. Les lentilles, présentes sur toute la colonne du MET, manifestent toujours des aberrations "optiques" type astigmatisme, chromatique ou sphérique. Ces aberrations peuvent être éliminées en prenant soin d'aligner correctement la colonne afin de corriger ces phénomènes qui ont une incidence directe sur la résolution du microscope et la qualité des clichés soit en mode image ou en mode diffraction. Cette étape est nécessaire avant toutes observations au MET.

Différents diaphragmes présents dans la colonne, voir Fig. 3.29, jouent un rôle dans ces réglages : 1) le diaphragme *condenseur* en premier permet de travailler en faisceau convergent ou parallèle, 2) le diaphragme *objectif* dans le plan focal image, on peut choisir de travailler en champ clair (faisceau transmis) ou en champ sombre/faible (faisceau diffracté), 3) le diaphragme de *sélection d'aire* situé dans le plan image permet de sélectionner une zone de l'échantillon. Les faisceaux émergeant de cette zone participe à la formation du diagramme de diffraction. Tout comme en diffraction des rayons X, la

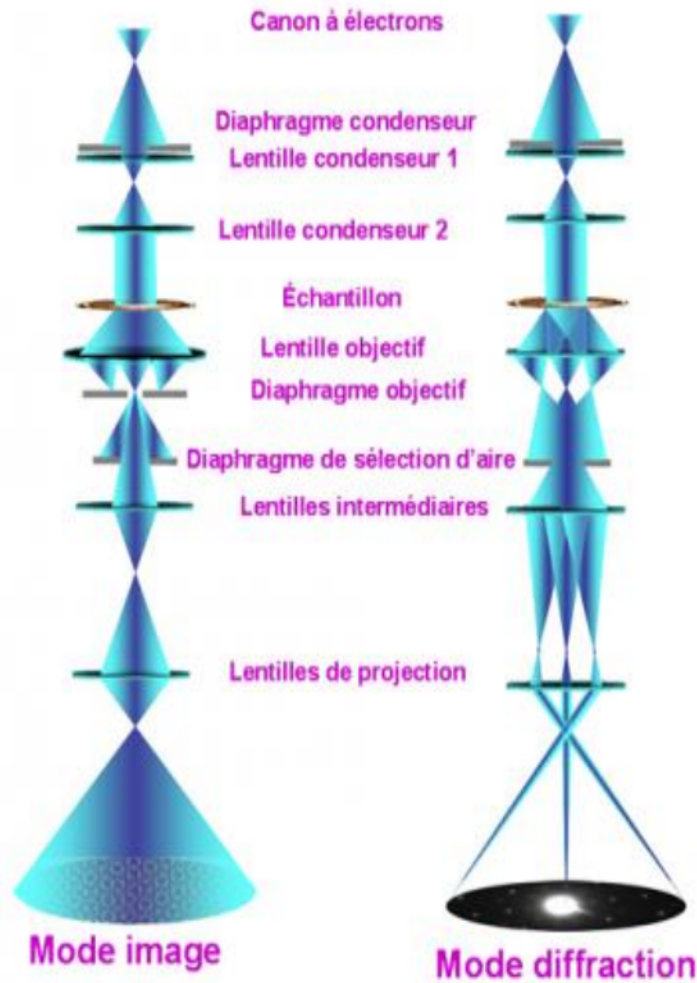


FIGURE 3.29 – Microscope électronique à transmission en mode image et mode diffraction.

diffraction des électrons suit la loi de Bragg  $2d_{hkl} \sin \theta = k\lambda$ . Les faisceaux d'électrons sortant de l'échantillon avec le même angle sont donc diffusés par la même famille de plans  $hkl$  et convergent en un point du plan focal de la lentille objectif. L'ensemble des taches obtenues détermine le diagramme de diffraction qui représente une coupe de l'espace réciproque du cristal. Sur la figure 3.30 c), la réflexion la plus intense correspond à la réflexion d'origine selon l'axe optique  $\langle 000 \rangle$ , ou faisceau transmis; celle-ci est entourée d'autres réflexions d'indice  $hkl$ , qui correspondent aux nœuds de l'espace réciproque. Sur cette figure on a représenté une sphère centrée en un point  $O'$ , origine des vecteurs d'onde  $k_0$  pour le faisceau transmis et  $k$  représentant le faisceau diffracté le rayon de la sphère est égal à  $1/\lambda$  et où l'extrémité du vecteur d'onde  $k$  est un nœud

du réseau réciproque. Chaque nœud  $hkl$  du réseau réciproque qui se situe sur la sphère d'Ewald correspond à une réflexion de Bragg d'une famille de plan  $hkl$ . Pour chaque famille de plans réticulaires  $hkl$  de distance  $d_{hkl}$  correspond dans le réseau réciproque, un vecteur  $\vec{g}_{hkl}$  qui est égal à  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ , perpendiculaire aux plans  $(hkl)$  et dont le module  $|\vec{g}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$ , à son extrémité se trouve le nœud  $hkl$ .

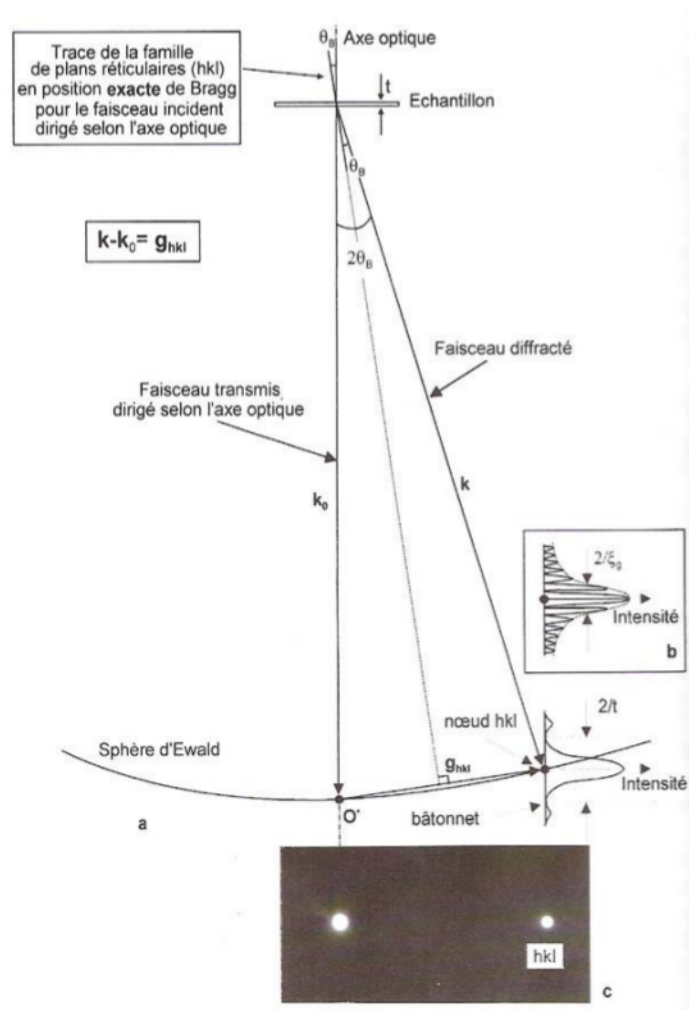


FIGURE 3.30 – Principe du MET en mode diffraction.

En plus de taches de diffraction, on observe aussi parfois (échantillon plus épais), les lignes de Kikuchi. Lorsque l'échantillon est relativement épais, la diffusion incohérente et inélastique éloigne progressivement les électrons de leur direction initiale et constitue une source "ponctuelle" dans l'échantillon. L'ensemble des électrons qui tombent sur un plan réticulaire sous l'incidence de Bragg (positive ou négative) génèrent un cône, centré sur cette source, d'axe sensiblement normal au faisceau incident initial, d'ouverture

$90^\circ - \theta_{\text{Bragg}}$ . L'intersection de celui-ci avec l'écran constitue une paire de lignes de Kikuchi (des hyperboles perçues comme des droites compte tenu de la longueur de caméra). Lorsque le plan réflecteur n'est pas parallèle au faisceau incident, la ligne de Kikuchi la plus proche de la direction du faisceau transmis apparaît plus sombre que le fond continu et la plus éloignée est plus claire (cet effet est dû à la diffusion plus intense aux petits angles). La médiane entre les deux lignes de Kikuchi d'une paire représente l'intersection du plan réflecteur et de l'écran du microscope.

Afin de remonter à la nature des défauts, nous avons étudié la nature des contrastes de diffraction en réalisant des observations en condition dite deux ondes (ou deux faisceaux). Dans ce mode, le cristal est orienté de telle manière qu'il n'y ait qu'une famille de plans réticulaires en condition de Bragg. Le contraste de l'image ne dépend alors que d'une seule famille de plans réflecteurs et son interprétation s'en trouve simplifiée. Ces conditions d'observation sont effectuées en déplaçant le diaphragme de contraste (ou de diffraction) dans le plan objectif (Fig. 3.29). Trois modes possibles, représentés sur la figure 3.31, ont été utilisés :

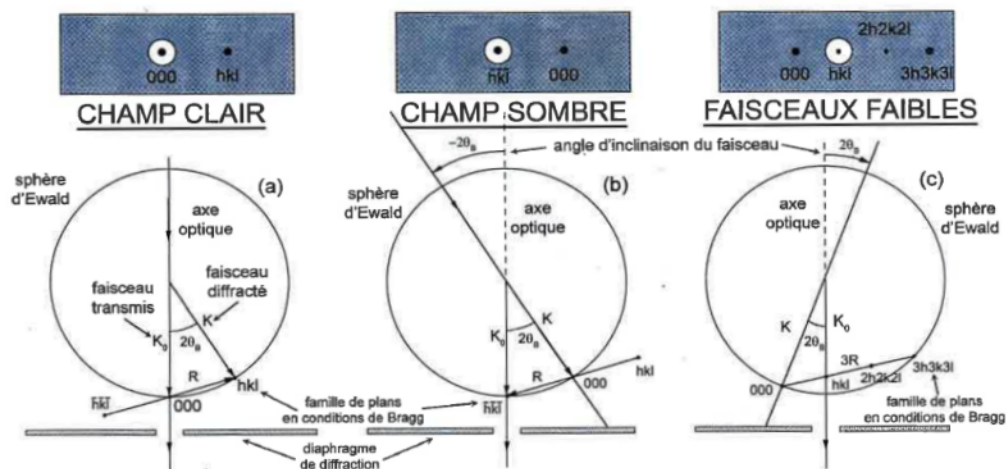


FIGURE 3.31 – Différentes conditions d'observation d'une image en MET : a) champ clair, b) champ sombre et c) faisceaux faiblement excités.

1. **le champ clair** : le diaphragme est centré sur le faisceau transmis ; seuls les rayons transmis contribuent à la formation de l'image. Les zones, qui ne diffractent que très peu, apparaissent en clair, alors que celles qui proviennent des faisceaux diffractés dans la réflexion hkl apparaissent en noir, puisqu'elles ne sont pas sélectionnées par le diaphragme (Fig. 3.31 (a)).

2. **le champ sombre** : le diaphragme est centré sur le faisceau diffracté ; seuls les faisceaux qui correspondent à la réflexion sélective  $hkl$  contribuent à la formation de l'image. Afin de s'affranchir des distorsions dues aux aberrations, le faisceau incident est incliné de manière à amener le faisceau diffracté parallèle à l'axe optique (Fig. 3.31 (b)).

3. **les faisceaux faiblement excités** : une seule famille de plan  $hkl$  est considérée, mais on écarte le cristal de la position de Bragg. Une réflexion d'ordre multiple  $(nh\ nk\ nl)$ , très éloignée de l'orientation exacte, est alors excitée et le nœud correspondant du réseau réciproque se trouve sur la sphère d'Ewald. La partie du cristal qui ne contient pas de défaut est très éloignée des conditions de Bragg et les plans réflecteurs ne diffractent pas. Cependant au voisinage du défaut, ces plans peuvent être distordus et replacés en position de Bragg. Dans ces conditions, c'est seulement une petite partie du cristal au voisinage très proche du défaut qui va diffracter et contribuer à former l'image. Par exemple, les dislocations observées dans notre étude sont ramenées en excitation de Bragg et apparaissent comme de fines lignes blanches. En effet, l'intensité de l'image est faible, mais la variation de contraste résultante est très fine et permet de mieux distinguer les défauts de la matrice ; la résolution atteinte est de l'ordre de 2 nm (Fig. 3.31 (c)).

On peut donc observer les défauts créés par irradiation en mode image où l'on peut voir différents contrastes dus à ces défauts microstructuraux. Certains défauts comme les défauts ponctuels sont difficilement visibles en MET, en revanche les défauts qui engendrent une distorsion locale du réseau cristallin, provoquée par exemple par une dislocation coin, engendrent des contrastes de diffraction comme illustré sur la figure 3.32. Pour un cristal orienté en conditions de deux ondes avec un écart à l'angle de Bragg légèrement positif, il existe une région au niveau des dislocations et des boucles de dislocations où les plans atomiques se retrouvent en condition de Bragg : le faisceau diffracté est donc localement intense et le faisceau transmis faible. Lorsque le matériau est imagé en champ clair, le diaphragme objectif sélectionne uniquement le faisceau transmis. Il y a donc un manque d'intensité dans l'image correspondant à la présence de la ligne de dislocation (ou de la boucle) qui apparaît sombre sur fond clair.

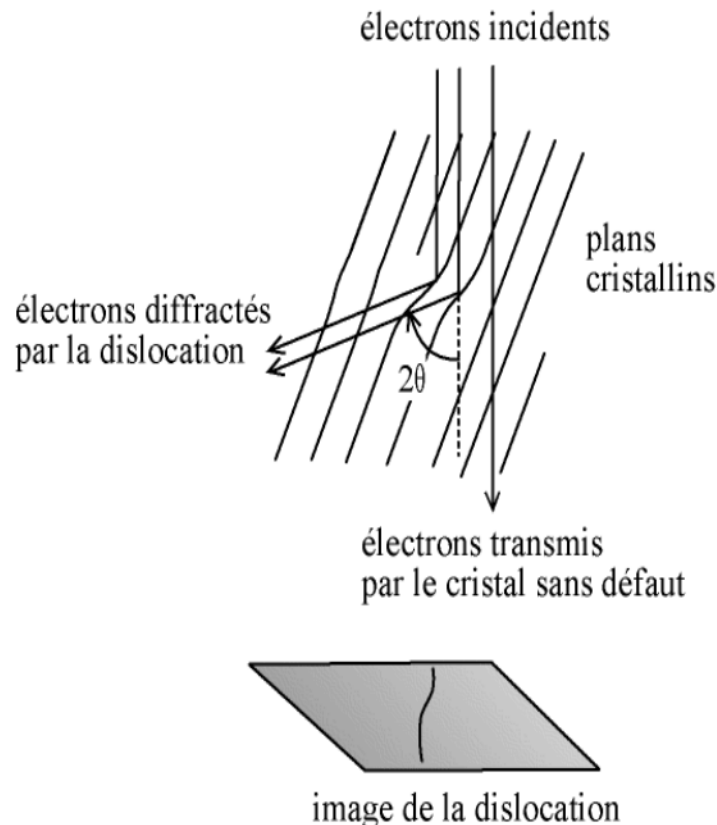


FIGURE 3.32 – Contraste de diffraction d'une dislocation coin, dès que l'angle d'incidence des électrons  $\theta$  est proche de  $\theta_{Bragg}$ .

## 3.4 Caractérisation mécanique

### 3.4.1 Nanoindentation

Pour déterminer les propriétés mécaniques des échantillons, des instruments de mesure ont été développés dans les années 1980, de manière à pouvoir appliquer des charges encore plus faibles que la microindentation. En effet, si la profondeur à analyser est nanométrique, la micro indentation est peu adaptée car elle conduit à un écrasement trop important de la couche irradiée et les propriétés mécaniques mesurées sont celles du substrat. Le nano-indentateur utilisé est de type Berkovitch (une pyramide diamant à base triangulaire). La pointe Berkovich présente un avantage lié à la possibilité d'avoir un rayon de courbure très petit du fait de l'existence de seulement trois arêtes. Cet appareil permet de contrôler la profondeur de pénétration du diamant et de mesurer la force à appliquer pour atteindre cette profondeur. On obtient alors des courbes déplacement-force. La profondeur d'indentation permet de calculer l'aire de contact et ainsi permet



d'accéder à l'évolution de la dureté et du module d'Young pour des profondeurs de pénétration de quelques nanomètres. La dureté est quantifiée par la charge à appliquer pour atteindre une profondeur imposée, c'est-à-dire que la profondeur est imposée et la charge est mesurée. Il est à noter que l'on peut également faire l'inverse à savoir imposer une charge constante et mesurer la profondeur.

### 3.4.1.1 Détermination de la dureté et du module d'Young

Le nanoindenteur suit continuellement l'évolution de l'enfoncement de la pointe avec la charge d'indentation au cours des phases de charge et de décharge afin d'observer la réponse plastique et élastique du matériau. Le résultat est une courbe charge-profondeur présentant le cycle charge-décharge appliqué figure 3.33. En fait, il existe deux modes de fonctionnement d'un essai d'indentation : en contrôle de force ou en contrôle de déplacement de l'indenteur. La courbe d'indentation présente deux parties distinctes. La première partie de charge correspond à l'enfoncement de la pointe d'indentation jusqu'à la pénétration maximale  $h_{max}$  : profondeur totale représentant à la fois les contributions élastique et plastique et ne peut donc pas être exploitée directement pour le calcul de la dureté.  $h_c$  correspond à la profondeur plastique d'indentation.  $F$  est la charge appliquée et  $\alpha$  est l'angle au sommet de l'indenteur. La deuxième partie de décharge représente le retrait de la pointe d'indentation en laissant une empreinte résiduelle de profondeur  $h_f$  (profondeur élastique d'indentation). La courbe de décharge représente la restitution élastique du matériau dont la pente initiale (au début de la décharge) présente la raideur de contact  $S$ .

La détermination des propriétés mécaniques par indentation a constitué le point d'intérêt de plusieurs chercheurs pendant des décennies. La dureté d'un matériau a été définie par Meyer comme étant la résistance à la déformation plastique [77]. Elle s'exprime alors par le rapport entre la force maximale appliquée par l'indenteur et l'aire déformée plastiquement. Cette dernière présente éventuellement l'aire de contact, entre l'indenteur et le matériau, projetée sur la surface ; une entité qui n'était pas exploitable dans les essais classiques de dureté. Oliver et Pharr [78] ont établi un modèle analytique pour la mesure de dureté par l'indentation instrumentée en exploitant cette grandeur. Ils définissent donc la dureté par l'équation 3.29 :

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (3.29)$$

où  $F_{max}$  est la force maximale appliquée et  $A_c$  est l'aire de contact projetée.

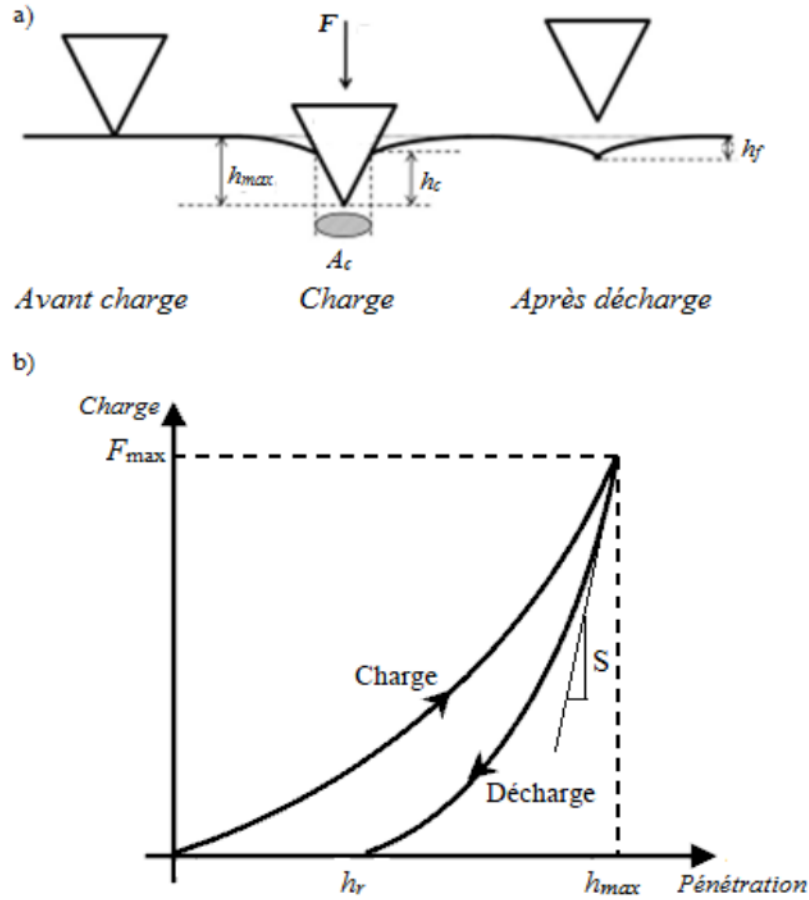


FIGURE 3.33 – Définition des profondeurs de pénétration caractéristiques utilisées en nanoindentation et courbe caractéristique de charge-décharge lors d'un essai en nanoindentation.

L'analyse du comportement élastique entre deux solides en contact établie par Hertz représente la base de tous les travaux menés sur la caractérisation du comportement élastique des matériaux par indentation. La relation établie par Hertz [79] déterminant le module d'élasticité équivalent de deux solides en contact, a été utilisé par Sneddon [80] pour définir un module effectif, ou module réduit  $E_r$ , qui prend en compte à la fois, la déformation élastique de l'échantillon et de l'indenteur. Le module d'élasticité équivalent s'exprime par la relation 3.30 :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3.30)$$

Où  $E_i$  et  $E$  sont respectivement les modules d'Young de la pointe d'indentation et du matériau, tandis que  $\nu_i$  et  $\nu$  sont leurs coefficients de Poisson. Dans notre cas, la pointe diamant du nanoindenteur utilisé se caractérise par un coefficient  $\frac{1 - \nu_i^2}{E_i}$  qui est



égal à  $8,7 \times 10^{-4}$ . Le coefficient de Poisson pour TiC est de 0,18.

# Chapitre 4

## Résultats expérimentaux

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les effets d'irradiation dans TiC et ZrC sous forme monocristalline et polycristalline en régime de perte d'énergie nucléaire ( $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV) et électronique ( $\text{Xe}^{23+}$  de 91,6 MeV et  $\text{Pb}^{53+}$  de 900 MeV). Nous avons comparé ces résultats avec ceux obtenus pour SiC dans les mêmes conditions, ce dernier ayant été choisi comme matériau référence. Les trois types d'échantillons (SiC, TiC et ZrC) ont toujours été irradiés simultanément de manière à pouvoir comparer directement les résultats. Nous avons suivi l'évolution de la microstructure de ces carbures en fonction de la fluence d'ions en combinant 5 techniques expérimentales :

- la spectrométrie de Rétrodiffusion de Rutherford en mode canalisé (RBC-C) afin de déterminer les cinétiques d'endommagement ;
- la diffraction des rayons X (DRX) pour connaître l'évolution structurale des matériaux ;
- la spectroscopie Raman pour observer une éventuelle évolution dans les liaisons chimiques et mettre en évidence les contraintes internes dans ces matériaux ;
- la microscopie électronique en transmission (MET) afin de visualiser les défauts créés et de les caractériser.
- la nanoindentation pour suivre l'évolution mécanique sous irradiation de ces matériaux.

La technique RBS a également permis de déterminer la fluence exacte d'ions incidents d'Au, essentiellement dans SiC. En effet, la grande différence entre les numéros atomiques de Si et Au permet de discriminer l'Au implanté de la matrice bien mieux que pour TiC et ZrC (voir annexe 4).

Nous allons tenter de déterminer l'évolution de ces carbures sous irradiation afin d'établir un scénario concernant les divers mécanismes mis en jeu dans la création des

défauts et leur comportement sous irradiation. Nous présenterons les résultats obtenus sur SiC monocristallin, puis ceux sur les monocristaux et polycristaux de TiC et ZrC.

## 4.1 Basse énergie : ions $\text{Au}^+$ de 1,2 MeV

### 4.1.1 SiC

#### 4.1.1.1 Cinétique d'endommagement par RBS

##### RBS-C sur SiC

Afin de déterminer la cinétique d'endommagement des carbures, nous avons mis en œuvre la technique de Rétrodiffusion Rutherford en mode canalisé. Les expériences ont été réalisées avec des ions  $\text{He}^+$  de 1,4 MeV et un angle de détection de  $165^\circ$ . La résolution en énergie est d'environ 10 keV. Les spectres obtenus pour les fluences d'irradiation de  $1 \times 10^{13}$  à  $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  sont présentés sur la figure 4.1.

Ces spectres présentent le rendement de rétrodiffusion (normalisé par rapport à la charge intégrée, l'angle solide etc...) des particules  $\text{He}^+$  incidentes en fonction de leur énergie de détection. Cette énergie est directement dépendante du lieu où la particule  $\text{He}^+$  a rétrodiffusé dans l'échantillon, en surface ou en profondeur, suite à son trajet aller et retour dans le matériau. Sur les spectres on peut voir le signal RBS-C en position aléatoire (random : méthode du cristal tournant afin d'être sûr de ne pas être dans une direction cristallographique) et en position canalisée, selon l'axe  $\langle 0001 \rangle$  pour SiC. Le facteur cinématique avec des particules  $\text{He}^+$  et pour un angle de  $165^\circ$ , est égal à 0,5688 pour Si selon l'équation 3.2 et 0,2559 pour le carbone. Le front de montée du plateau émergeant à une énergie d'environ 800 keV correspond aux rétrodiffusions sur les premiers atomes de Si en surface ( $k_{\text{Si}} \times E_0 = 0,5688 \times 1,4 = 0,796 \text{ MeV}$ ) puis en profondeur dans l'échantillon de SiC sur le sous-réseau silicium à mesure que l'énergie de rétrodiffusion diminue. Viennent se superposer à ce spectre, les rétrodiffusions sur les premiers atomes de C à l'énergie 358 keV ( $k_{\text{C}} \times E_0 = 0,2559 \times 1,4 \text{ MeV}$ ) qui donnent naissance à un second plateau bien visible sur le spectre (sous-réseau carbone) qui est la signature de toutes les rétrodiffusions sur les atomes de C depuis la surface et en profondeur. La superposition des deux contributions Si et C, aboutit au spectre total présenté sur la figure 4.1. Le spectre en position axiale  $\langle 0001 \rangle$  sur l'échantillon vierge donne un rendement de rétrodiffusion très faible (avec  $\chi_{\text{min}} = \text{axe}/\text{random}$  de l'ordre de 5%). Le petit pic présent à la surface est dû aux rétrodiffusions des particules d'analyse sur les premiers

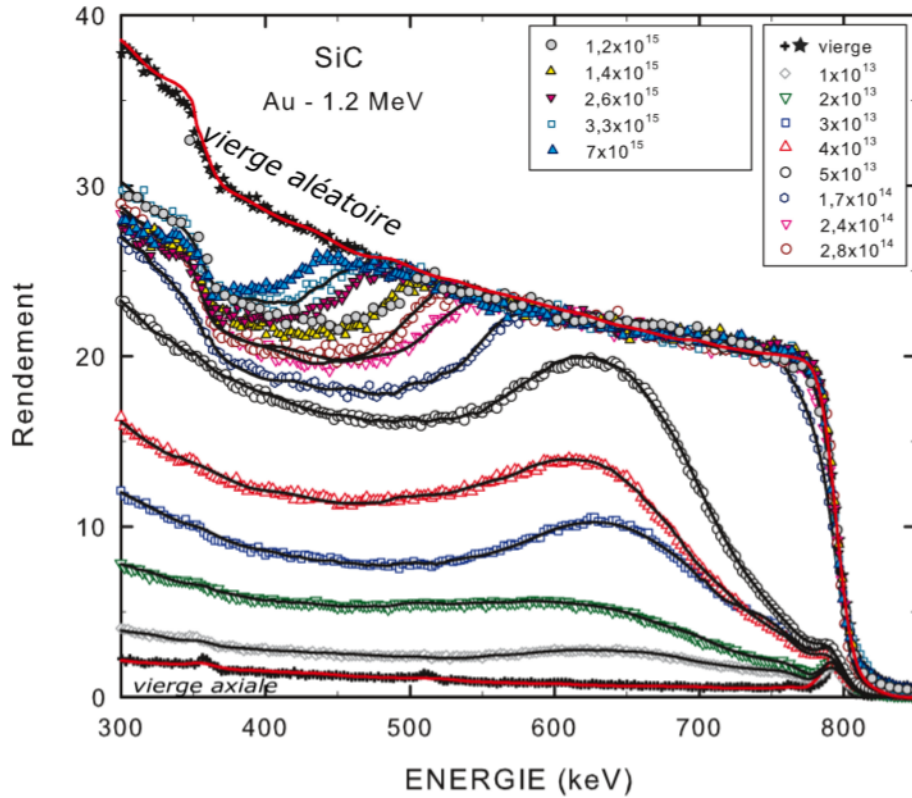


FIGURE 4.1 – Spectres RBS-C sur monocristal de SiC vierge en position aléatoire (étoiles noires) et en position axiale  $\langle 0001 \rangle$  (croix noires) puis sur SiC irradié aux ions Au<sup>+</sup> de 1,2 MeV aux fluences de  $1 \times 10^{13}$  à  $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (autres symboles). Les lignes pleines représentent les simulations obtenues à l'aide du code McChasy [75].

atomes de l'échantillon avant de pénétrer dans les canaux supposés "vides" d'atomes. Les spectres obtenus dans l'axe  $\langle 0001 \rangle$  montrent une augmentation du rendement de rétrodiffusion par rapport au spectre vierge axial, en fonction de la fluence d'irradiation avec les ions Au. On peut observer une "bosse" de décanalisation vers l'énergie 625 keV, caractéristique des défauts créés lors de l'irradiation. En effet, dès les premières fluences les atomes d'Au déplacent des atomes de Si en position interstitielle, ce qui induit une probabilité de rétrodiffusion accentuée par la présence d'atomes Si "diffuseurs" présents dans le canal supposé "vide" c'est-à-dire initialement dépourvu de défaut. La figure 4.2 explique pourquoi la signature de cette bosse résulte de la rétrodiffusion des ions incidents He<sup>+</sup> de 1,4 MeV sur des atomes de Si en position interstitielle et non sur les atomes d'Au implantés. Les ions incidents He<sup>+</sup> d'énergie initiale 1,4 MeV n'ont plus que 1,318 MeV à une profondeur de 190 nm (pic d'implantation des ions Au de 1,2 MeV) d'après le logiciel Pyrole [81] suite aux pertes d'énergie sur le trajet aller. Les particules incidentes

ont une certaine probabilité de rétrodiffuser sur les atomes présents dans l'échantillon. A la sortie de l'échantillon, ces particules ont une énergie de 0,650 MeV si elles ont rétrodiffusé sur Si et 1,129 MeV si elles ont rétrodiffusé sur Au. La bosse d'endommagement à 625 keV est bien due aux rétrodiffusions sur les atomes de Si déplacés dans l'axe du cristal (calcul effectué avec le logiciel Pyrole [81]). La bosse de décanalisation atteint le rendement de l'échantillon vierge en position aléatoire pour une fluence de  $1,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  ce qui signifie que le désordre est total au-dessus de cette fluence. Lorsque la fluence augmente, l'épaisseur de cette couche très endommagée s'étend depuis la surface jusqu'à une profondeur de plus en plus importante. On notera que la bosse de décanalisation reste toujours au même endroit dans SiC (centrée autour de 190 nm).

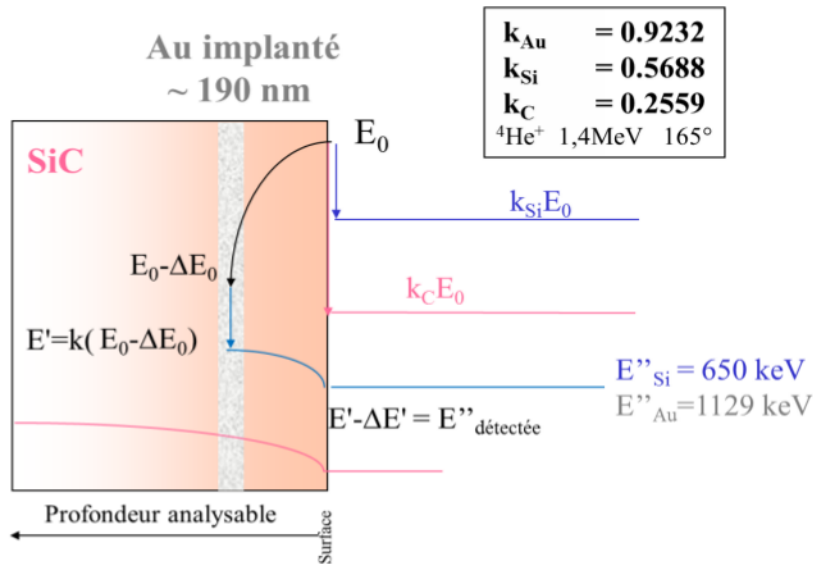


FIGURE 4.2 – Illustration des pertes d'énergie lors de la rétrodiffusion des ions  $\text{He}^+$  de 1,4 MeV et un angle de  $165^\circ$  sur SiC implanté avec des ions Au et analysé en RBS-C.

Les spectres expérimentaux ont été analysés à l'aide du code McChasy (calcul Monte-Carlo expliqué au chapitre 3.3.1.3). L'ensemble des spectres RBS-C enregistrés sur les monocristaux de SiC, TiC et ZrC irradiés aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV a été simulé avec le code McChasy. Ces simulations sont basées sur des déplacements aléatoires des atomes dans le cristal depuis leur position initiale. Les courbes en trait plein sur la figure 4.1 représentent les différentes simulations obtenues avec le code McChasy pour chaque fluence d'irradiation. La figure 4.3 dresse la liste des différents paramètres pris en compte dans le logiciel de simulation.

Pour les simulations numériques, nous avons reconstitué une cellule unitaire représentant la configuration atomique du polytype 6H-SiC de structure hexagonale ayant

```

*** SiC vierge
TGT SiC      Target structure
KLM 001      axe principal
ENE 1400     Energie particule incidente keV
SCA 165      angle de diffusion =position détecteur
FOR trim     pouvoir arrêt
COR Si 1.3823 0.15 1400  correction sur pouvoir d'arrêt Si
COR C 0.8507 0.15 1400  correction pouvoir arrêt C
ESP off      création seuil ou non
BSP on       création spectre RBS SiC
BEC 2.51 1   paramètre calibration keV/canal
OMC 0.42 1   Oméga angle solide et Charge intégrée
RES 20       Résolution en énergie
VIB Si 6     Vibration thermique Si
VIB C 6      Vibration thermique C
IBD 0.08     Divergence faisceau (radian)
THI 1200     Epaisseur max thickness
PAR 400000   Nombre particules incidentes
DEF Si 32 step depth(nm) UNI GAU DIC RIN  defect profiles
1          0      20    0  0  0
2          7      1.25  0  0  0
3         20      1.25  0  0  0
*****
32        600     3    0  0  0

```

FIGURE 4.3 – Exemple de feuille de travail pour les simulations McChasy d'un spectre RBS-C sur un échantillon de SiC vierge.

comme paramètres de maille  $a=3,073 \text{ \AA}$  et  $c=15,117 \text{ \AA}$ . Cette cellule unitaire a été multipliée  $n$  fois afin de reconstituer l'échantillon massif de SiC. Un cristal vierge contient toujours une petite quantité de défauts induisant un  $\chi_{min}$  non nul. Ce désordre initial est pris en compte dans le code. L'agitation thermique, se traduit par une amplitude des vibrations thermiques des atomes du cristal égale au déplacement quadratique moyen des atomes autour de leurs positions d'équilibre à la température de l'expérience. Ces variations doivent également être prises en compte dans la mesure où les oscillations des atomes sur leur position initiale peuvent être responsables de décanalisation. Une fois les paramètres notés en bleu sur la figure 4.3) et fixés pour chaque type d'échantillon (SiC, TiC et ZrC), il faut modifier les paramètres notés en rouge pour ajuster au mieux la courbe simulée, découper l'échantillon en tranches de quelques nanomètres depuis la surface jusqu'à la profondeur voulue et attribuer un pourcentage d'atomes déplacés (intitulé "UNI" sur la figure 4.3) dans chaque tranche et pour chaque fluence. Comme

la probabilité de rétrodiffusion varie en  $Z^2$ , celle-ci est nettement plus grande sur les éléments lourds (Si/Ti/Zr) que pour le du carbone. Nous nous sommes donc focalisés sur le sous-réseau métallique dans chaque cas pour les simulations numériques, estimant que l'influence du carbone était négligeable sur les spectres.

Une fois toutes les simulations réalisées, on peut alors tracer la courbe du nombre d'atomes déplacés ( $f_D$ ) en fonction de la profondeur dans le matériau (en nm) et ce, pour chacune des fluences expérimentales. On obtient alors les courbes présentées sur la figure 4.4.

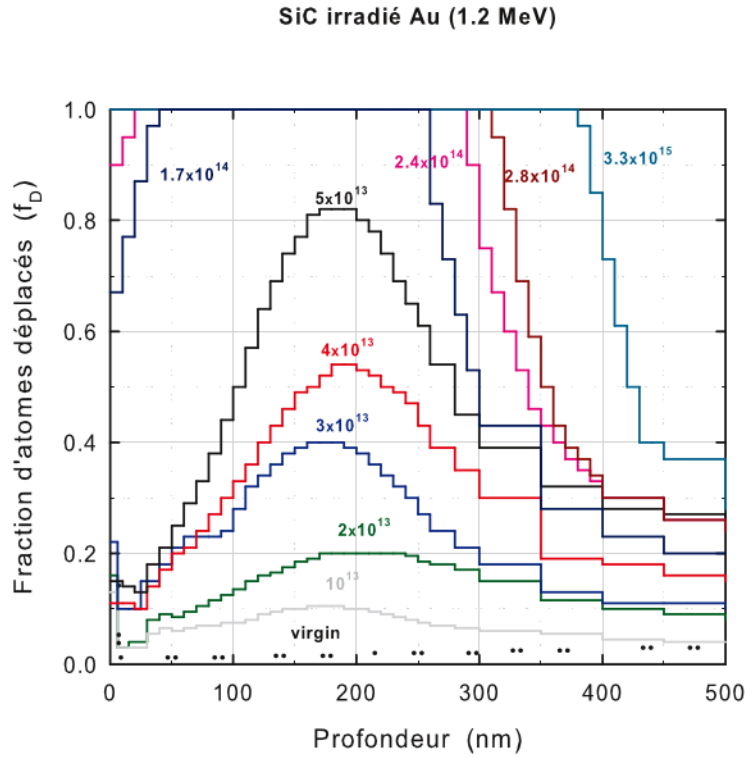


FIGURE 4.4 – Fraction d'atomes déplacés en profondeur sur un monocristal de SiC irradié aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV. Courbes déduites des simulations numériques McChasy [75].

### Nombre d'atomes déplacés $f_D$ en fonction de la profondeur dans SiC

La largeur des marches des histogrammes correspond aux tranches d'épaisseurs simulées dans le code McChasy. Les distributions en profondeur de l'endommagement augmentent avec la fluence d'irradiation et présentent un maximum autour de 185 nm (pic implantation de Au environ 190 nm d'après SRIM) jusqu'à  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . On observe qu'à la fluence de  $1,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  la fraction d'atomes déplacés atteint 100%,

soit un désordre total sur une large épaisseur qu'on associe à l'amorphisation. Plus la fluence augmente, plus l'épaisseur de la zone désordonnée croît pour atteindre la surface de l'échantillon vers  $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  et une profondeur plus grande, pouvant atteindre environ 400 nm.

A partir des courbes de la figure 4.4, on peut déterminer la fraction d'atomes déplacés au maximum de la distribution ( $f_{Dmax}$ ) à chaque fluence. On en déduit ainsi la cinétique d'endommagement du SiC en fonction de la fluence d'irradiation (avec des ions Au<sup>+</sup> de 1,2 MeV), ce résultat est présenté sur la figure 4.5. Les valeurs de  $f_{Dmax}$  ont été normalisées afin de s'affranchir du désordre initial présent dans les échantillons vierges, en appliquant la correction :

$$f_{Dmax} = \frac{f_{Dirr.} - f_{Dvierge}}{1 - f_{Dvierge}} \quad (4.1)$$

où  $f_{Dirr.}$  et  $f_{Dvierge}$  sont respectivement les fractions de désordre dans le matériau irradié à une fluence donnée et dans le matériau vierge.

### Cinétique d'endommagement pour SiC

La figure 4.5 montre : (i) un premier plateau où l'endommagement est faible, (ii) de  $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  à  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , une augmentation brusque du désordre à basse fluence, (iii) au delà de cette fluence, une saturation du désordre, à la valeur  $f_D = 1$ . On remarque que l'endommagement dans SiC se produit en deux étapes majeures. Les courbes de simulation en trait plein (DI/DS) et en pointillé (MSDA) seront commentées et les différentes valeurs des paramètres seront discutées en fin de chapitre.

#### 4.1.1.2 Evolution microstructurale par DRX

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour caractériser l'évolution microstructurale ainsi que la déformation élastique du SiC induite par l'irradiation aux ions Au<sup>+</sup> de 1,2 MeV. Les expériences ont été réalisées avec le diffractomètre 4 cercles X'Pert Philips situé à L'Institut d'Electronique Fondamentale d'Orsay. Nous avons utilisé la réflexion (00012) pour toutes les caractérisations DRX sur SiC. La figure 4.6 présente les diffractogrammes obtenus en géométrie symétrique  $\theta - 2\theta$  autour de la réflexion (00012) qui correspond aux plans (0001) parallèles à la surface de SiC irradiés avec des ions Au<sup>+</sup> de 1,2 MeV. Ces diffractogrammes sont tracés en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  sur l'axe des abscisses inférieur et en fonction de la déformation élastique dans la direction normale à la surface  $\varepsilon_N$  sur l'axe des abscisses supérieur. La valeur de  $\varepsilon_N$  est donnée



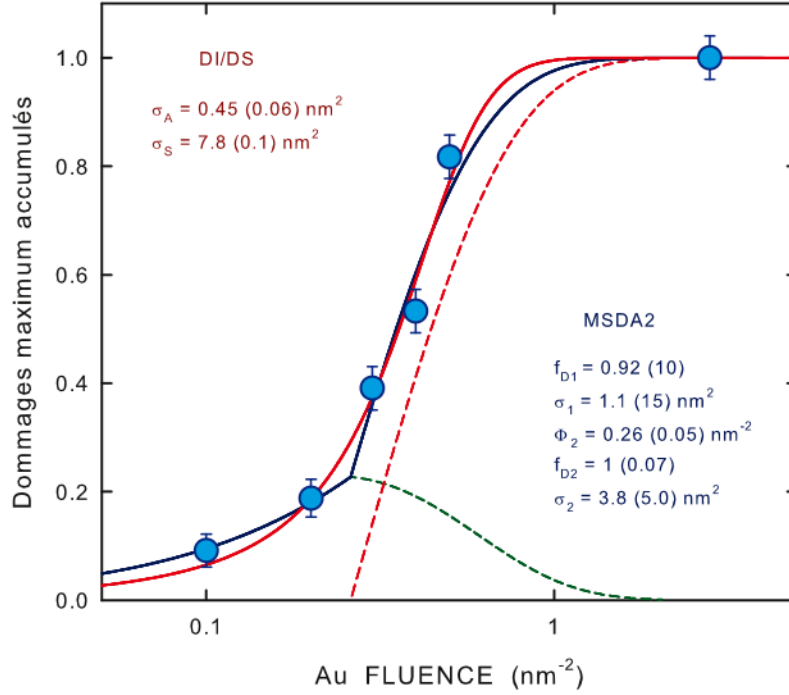


FIGURE 4.5 – Fraction d'atomes déplacés maximum  $f_{Dmax}$  en fonction de la fluence (en  $\text{nm}^{-2}$ , équivalent à  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) sur monocristal de SiC irradié aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV. Les lignes en pointillé verte et rouge représentent les simulations obtenues à l'aide du code MSDA [51] pour les étapes 1 et 2, la courbe bleue représente la somme des deux contributions rouge et verte. La ligne rouge continue représente la simulation à l'aide du code de simulation DI-DS de Weber [45].

par l'équation :

$$\varepsilon_N(\%) = \frac{\left(\frac{\theta_{\text{vierge}} - \theta_{\text{max}}}{2}\right) \times \frac{\pi}{180}}{\tan \theta_{\text{max}}} \quad (4.2)$$

où :  $\theta_{\text{vierge}}$  est l'angle du pic provenant de la partie vierge du cristal et  $\theta_{\text{max}}$  l'angle où la déformation élastique est maximum  $(\Delta d/d)_M$ , cf. Fig. 4.6.

La valeur de  $(\Delta d/d)_M$  représente la variation interréticulaire entre les plans (0001) parallèles à la surface de l'échantillon et s'obtient par la relation :

$$\varepsilon_N = \frac{d_{hkl}^i - d_{hkl}^0}{d_{hkl}^0}, \quad (4.3)$$

où  $d_{hkl}^i$  est la distance interréticulaire pour un échantillon irradié à la fluence  $i$  obtenu avec  $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$  et  $d_{hkl}^0$  est la distance interréticulaire de l'échantillon vierge.

Sur la figure 4.6, le spectre en gris représente le cristal vierge, le pic intense émerge pour un angle  $2\theta = 75,4^\circ$  avec  $\varepsilon_N=0$ . Ce pic nous servira de référence pour établir l'évolution de la déformation élastique et du paramètre de maille en fonction de la fluence.

Les diffractogrammes obtenus pour les fluences  $1 \times 10^{13}$  et  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  présentent un pic

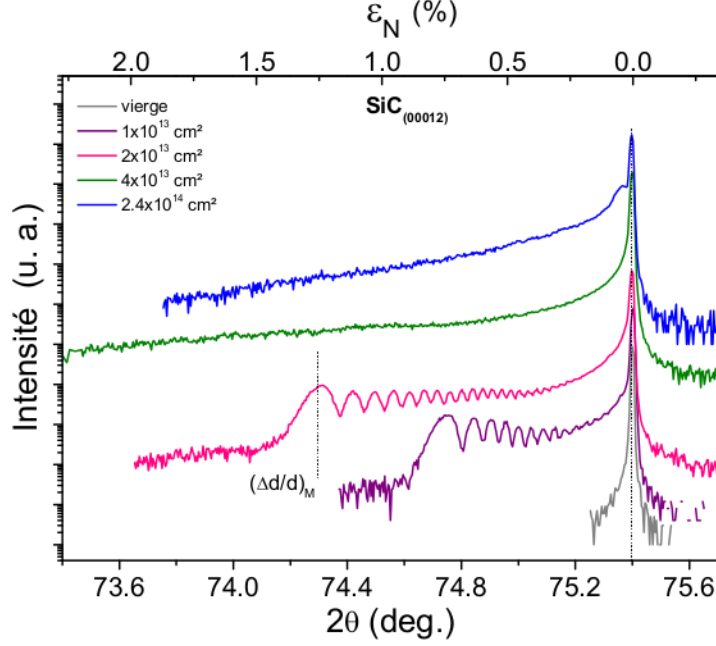


FIGURE 4.6 – Diffractogrammes de rayons X enregistrés en géométrie symétrique  $\theta - 2\theta$  autour de la réflexion (00012) de SiC vierge monocristallin (en gris) et irradié aux ions Au de 1,2 MeV aux fluences allant de  $1 \times 10^{13}$  à  $2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , la déformation élastique normale à la surface est donnée sur l'abscisse supérieur.  $(\Delta d/d)_M$  définit la déformation élastique maximum.

intense centré sur la position  $2\theta = 75,4^\circ$  et  $\varepsilon_N = 0$ , comme sur le spectre vierge. En effet, la profondeur de pénétration des rayons X étant plus grande (quelques  $\mu\text{m}$ ) que l'épaisseur de matière irradiée (190 nm), on analyse en un seul spectre la partie vierge (le signal de droite) et la partie irradiée (les franges de gauche). Cette partie irradiée asymétrique située vers les angles de diffraction plus faibles présente des franges d'interférences qui indiquent la présence d'un gradient de déformation élastique et donc une dilatation du paramètre de maille dans la direction normale à la surface. On remarquera les valeurs positives de  $\varepsilon_N$ . Le pic satellite le plus éloigné du pic de diffraction de la partie vierge donne une bonne approximation de la déformation maximale obtenue pour la partie irradiée. La valeur de  $(\Delta d/d)_M$  est égale à 0,75% et 1,25% respectivement pour les fluences de  $1 \times 10^{13}$  et  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ .

Sur les spectres aux fluences  $4 \times 10^{13}$  et  $2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , on observe toujours le pic issu de la partie vierge mais plus de franges d'interférences. La déformation élastique atteint une valeur maximum de 1,25% à la fluence  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  puis on constate une relaxation de cette déformation élastique.

#### 4.1.1.3 Evolution des liaisons chimiques par spectroscopie Raman

Le carbure de silicium SiC a été étudié à de nombreuses reprises en spectroscopie Raman [8, 82–90]. Les spectres Raman enregistrés sur un monocristal de carbure de silicium vierge hexagonal (6H-SiC) et irradié avec des ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV aux fluences allant de  $1 \times 10^{13}$  à  $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  sont représentés sur la figure 4.7.

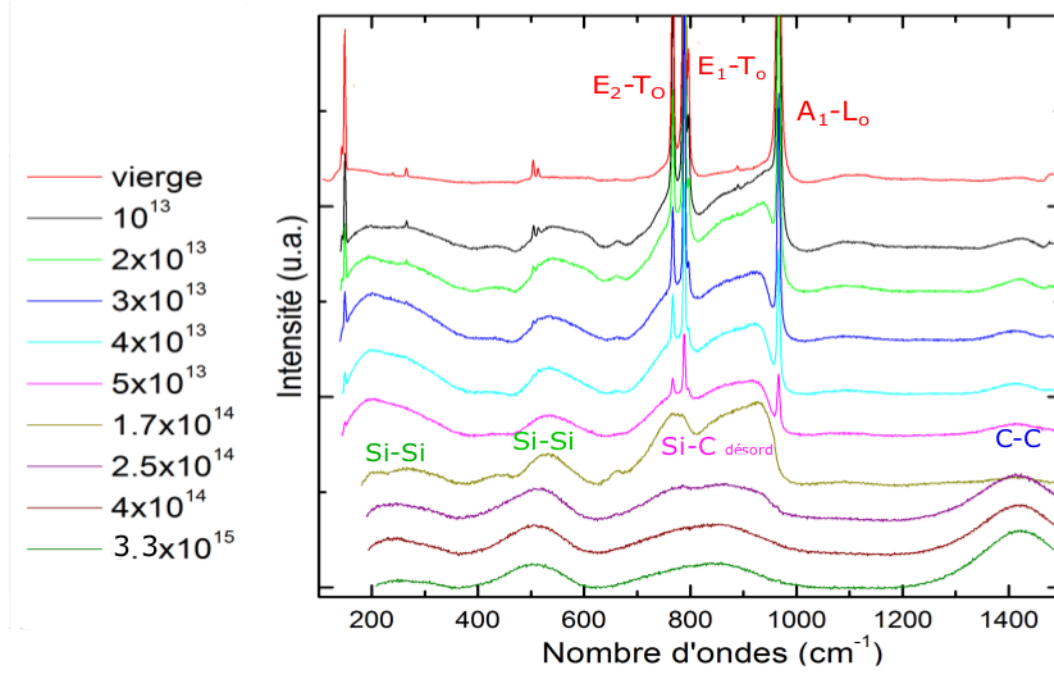


FIGURE 4.7 – Spectres Raman obtenus pour SiC vierge et irradiés à des fluences allant de  $1 \times 10^{13}$  et  $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

La théorie des groupes montre que les raies Raman actives pour la symétrie  $C_{6v}$  sont les modes  $A_1$ ,  $E_1$  et  $E_2$ . Les modes  $A_1$  et  $E_1$  sont divisés en deux modes optiques : longitudinal ( $L_O$ ) et transverse ( $T_O$ ). En géométrie de rétrodiffusion, les raies principales détectées sur les spectres Raman sont les pics des phonons  $A_1-L_O$  ( $967 \text{ cm}^{-1}$ ),  $E_1-T_O$  ( $795 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $E_2-T_O$  ( $766$  et  $789 \text{ cm}^{-1}$ ). L'irradiation de SiC induit une extinction des raies Raman relatives au réseau cristallin de phonons à la fluence  $1,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (où  $f_D = 1$  en RBS-C) et l'apparition de nouvelles bandes dues aux liaisons dans le SiC désordonné, et des bandes homonucléaires de type Si-Si ( $200$  et  $525 \text{ cm}^{-1}$ ) et C-C ( $1400 \text{ cm}^{-1}$ ). Cela indique une perte de cristallinité du matériau, qui est due à la formation d'une couche amorphe. Les bandes du Si-C désordonné sont attribuées à la détérioration des règles de sélection Raman lors de l'endommagement du matériau. Les vibrations Si-Si et C-C indiquent la formation de liaisons homonucléaires conséquentes à l'amorphisation

de SiC. Lorsque la fluence augmente, on observe une diminution de l'intensité des raies cristallines et une augmentation de l'intensité des raies homonucléaires.

## 4.1.2 TiC

### 4.1.2.1 Cinétique d'endommagement par RBS

Le même protocole que pour SiC a été utilisé pour déterminer la cinétique d'endommagement de TiC sous irradiation aux ions Au<sup>+</sup> de 1,2 MeV où la part des pertes d'énergie nucléaire est prépondérante. La figure 4.8 présente le rendement de rétrodiffusion en position aléatoire et en mode canalisé sur l'échantillon vierge et les échantillons irradiés jusqu'à la fluence  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Jusqu'à la fluence de  $1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  l'endommagement reste faible pour TiC, contrairement à SiC qui est déjà complètement "amorphe" à une fluence bien inférieure ( $1,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ).

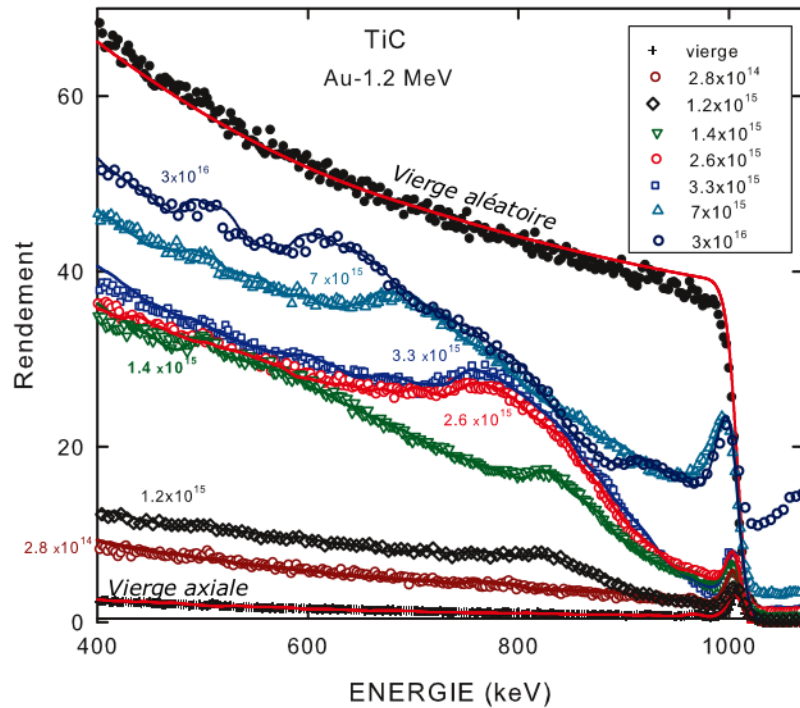


FIGURE 4.8 – Spectres RBS-C sur monocristal de TiC vierge en position aléatoire (points noirs) et TiC vierge en position axiale (carrés noirs), les autres symboles représentent TiC irradié aux ions Au<sup>+</sup> de 1,2 MeV à des fluences de  $2,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Les faibles doses où les dommages sont négligeables ne sont pas représentées par souci de visibilité. Les lignes pleines représentent les simulations obtenues à l'aide du code McChasy [75].

Une "bosse" émerge aux alentours de 840 keV sur la figure 4.8 similaire à celle dé-

tectée pour SiC. Si l'on tient compte de la perte d'énergie des particules incidentes sur le trajet aller (l'énergie incidente passe de 1,4 MeV à 1,318 MeV), des rétrodiffusions sur les atomes de Ti déplacés ( $k_{\text{Ti}} = 0,7194$  qui donne 0,948 MeV), et de la perte d'énergie sur le trajet retour (qui donne alors 0,856 MeV), cette bosse est bien la signature des rétrodiffusions des ions  $\text{He}^+$  due aux défauts engendrés par l'irradiation aux ions  $\text{Au}^+$  dans le sous-réseau Ti. A la fluence  $1,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  le signal augmente brusquement, l'endommagement ne cesse de croître pour toutes les fluences supérieures. Il est à noter que la bosse due aux défauts d'irradiation croît mais se déplace également en profondeur quand la fluence augmente, comme on peut le constater sur la figure 4.9 qui représente le décalage  $\Delta P/P_0$  du maximum du pic de défauts en fonction de la fluence. Ce déplacement sera discuté et une hypothèse sur l'origine de ce déplacement sera exposée par le biais de calculs numériques (simulation DFT) dans le chapitre 5.

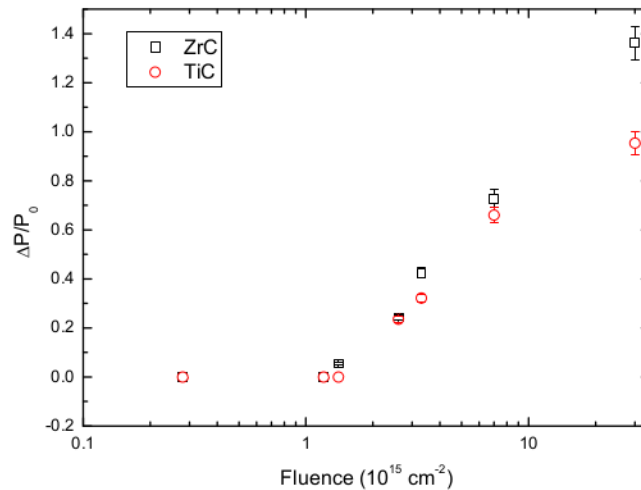


FIGURE 4.9 – Décalage de la "bosse" maximum d'endommagement sur les spectres RBS-C de TiC et ZrC en fonction de la fluence.

### Nombre d'atomes déplacés $f_D$ en fonction de la profondeur dans TiC

Les simulations des spectres à l'aide du code McChasy [75] nous ont permis d'établir les courbes de fraction d'atomes déplacés dans TiC en fonction de la profondeur comme on peut le voir sur la figure 4.10. Le maximum du pic d'endommagement augmente avec la fluence d'irradiation. A partir de  $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , le maximum du pic se décale en profondeur dans le matériau. L'endommagement atteint à la plus haute fluence de  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  n'excède pas la valeur de 0,6 (60% des atomes ont été déplacés). Si l'on

trace la valeur maximum obtenue pour chaque fluence soit  $f_{Dmax}$ , on obtient la cinétique d'endommagement de TiC en fonction de la fluence d'irradiation avec des ions Au<sup>+</sup> de basse énergie.

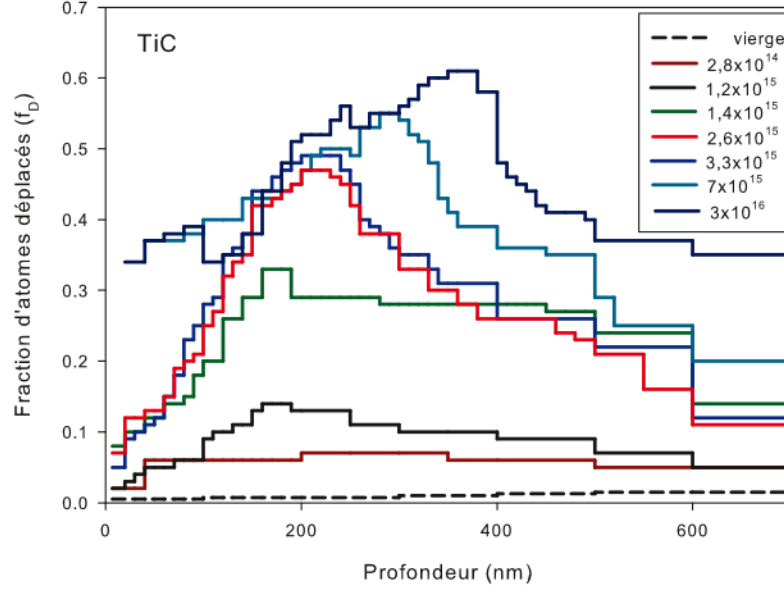


FIGURE 4.10 – Fraction d'atomes déplacés en profondeur sur monocristal de TiC irradié aux ions Au<sup>+</sup> de 1,2 MeV. Courbes déduites des simulations numériques McChasy [75].

### Cinétique d'endommagement pour TiC

La cinétique d'endommagement est montrée sur la figure 4.11. On note un endommagement qui se produit en deux étapes distinctes comme dans SiC. La courbe en trait plein représente la simulation avec le code MSDA [51] décrit précédemment. Les valeurs obtenues pour  $f_{D1} = 0,07$  et  $f_{D2} = 0,57$  concernent les étapes 1 et 2 respectives. La fluence intermédiaire  $\Phi_2 = 9,4 \text{ nm}^{-2}$  est beaucoup plus élevée que pour SiC :  $\Phi_2 = 0,26 \text{ nm}^{-2}$ , la seconde étape intervient à une fluence plus élevée dans TiC par rapport à SiC. Ce résultat indique que TiC est plus résistant à l'irradiation que ne l'est SiC. Une saturation se manifeste pour les hautes fluences comme dans SiC mais pour des valeurs n'excédant pas 0,6 indiquant la persistance d'une zone cristalline.

#### 4.1.2.2 Evolution microstructurale par DRX

Nous avons réalisé les mêmes expériences de diffraction des rayons X pour caractériser l'évolution microstructurale ainsi que la déformation élastique de TiC induite par l'irradiation aux ions Au<sup>+</sup> de 1,2 MeV. Nous avons utilisé la réflexion (400) pour toutes



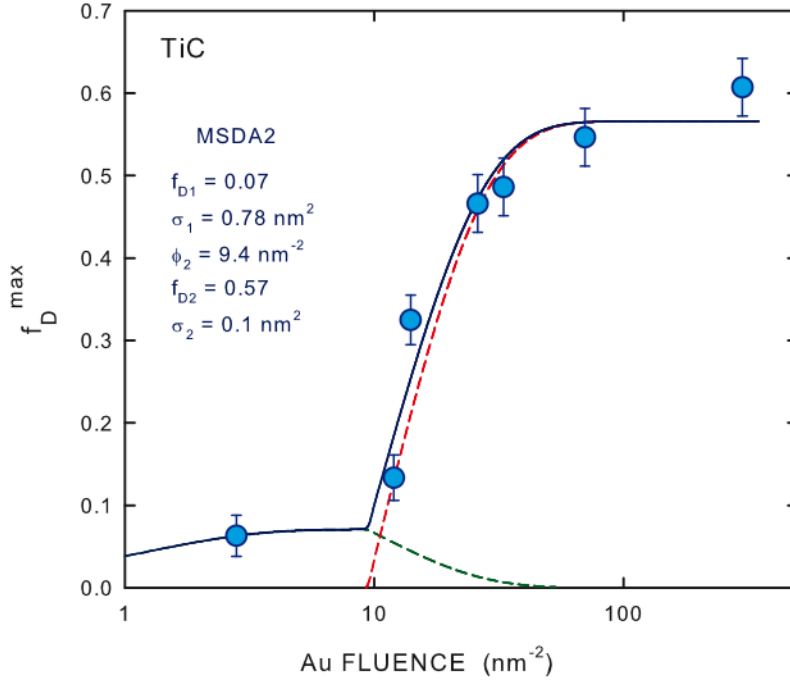


FIGURE 4.11 – Fraction d’atomes déplacés maximum  $f_{Dmax}$  en fonction de la fluence (en  $\text{nm}^{-2}$  équivalent à  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) sur monocristal de TiC irradié aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV. Les lignes pointillées verte et rouge représentent les simulations obtenues à l’aide du code MSDA [51] pour les étapes 1 et 2, la courbe bleue représente la somme des deux contributions verte et rouge.

les caractérisations DRX sur TiC. La figure 4.12 présente les diffractogrammes obtenus en géométrie symétrique  $\theta - 2\theta$  autour de la réflexion(400) qui correspond aux plans (100) parallèles à la surface de TiC irradiés avec des ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV.

Le spectre en gris représente le cristal vierge. Le pic intense émerge pour un angle  $2\theta = 90,75^\circ$  avec  $\varepsilon_N = 0$ . Ce pic servira de référence pour établir l’évolution de la déformation élastique et du paramètre de maille en fonction de la fluence.

Les diffractogrammes obtenus pour les fluences  $1 \times 10^{13}$  et  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  présentent un pic intense centré sur la position  $2\theta = 90,75^\circ$  et  $\varepsilon_N = 0$ , comme sur le spectre vierge. Les diffractogrammes pour les cristaux irradiés présentent les mêmes caractéristiques que SiC avec comme référence le pic issu de la partie vierge. Le pic satellite le plus éloigné du pic de diffraction de la partie vierge donne une bonne approximation de la déformation maximale obtenue pour la partie irradiée. La valeur de  $(\Delta d/d)_M$  est égale à 0,5% pour une fluence de  $1,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , le signal devient diffus et les franges sont à peine visibles.

Au-dessus de cette fluence ( $3,3 \times 10^{15}$ ) on visualise toujours le pic issu de la partie vierge

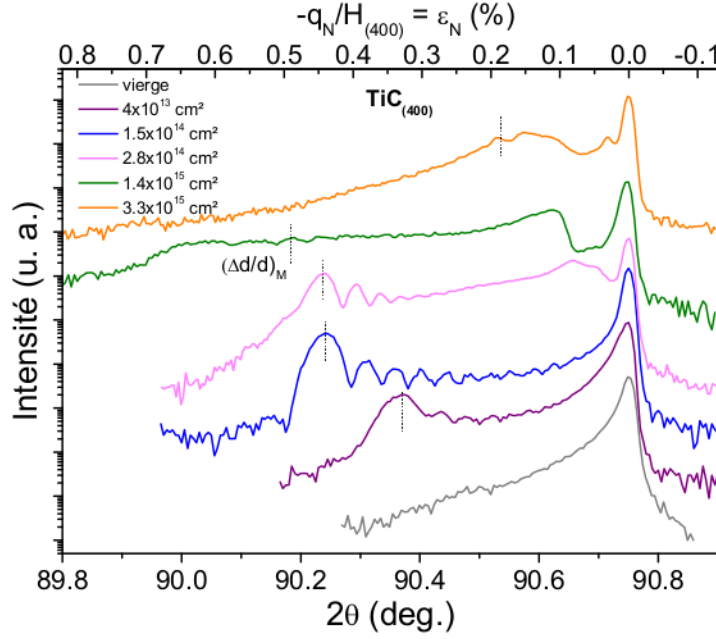


FIGURE 4.12 – Diffractogrammes de rayons X enregistrés en géométrie symétrique  $\theta - 2\theta$  autour de la réflexion (400) de TiC monocristallin vierge (en gris) et irradié aux ions Au de 1,2 MeV aux fluences allant de  $4 \times 10^{13}$  à  $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , la déformation élastique normale à la surface est donnée sur l'abscisse supérieur,  $(\Delta d/d)_M$  définit la déformation élastique maximum à chaque fluence. A titre de comparaison voir figure 4.1.

mais plus de franges d'interférences et la déformation élastique chute brutalement en dessous de 0,2%. La déformation élastique en fonction de la fluence est présentée sur la figure 4.13. La valeur maximum atteinte est 0,5% à la fluence  $1,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . A la fluence supérieure, on constate ensuite une relaxation de la déformation élastique.

On peut également suivre l'évolution du paramètre de maille en fonction de la fluence en utilisant la formule :  $2d_{hkl} \sin \theta = k\lambda$  avec  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ,  $2\theta_{\text{vierge}} = 90,75^\circ$ . La valeur interréticulaire  $d_{hkl}(\text{TiC})$  est égale à  $1,08231 \text{ \AA}$ . Comme TiC est cubique, pour calculer  $a$ , on utilise la formule  $a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ . Ainsi pour la réflexion (400), le paramètre de maille sera déterminé à partir de l'équation simplifiée  $a = 4 \times d_{hkl}$ . On constate une expansion de ce paramètre de maille (4,329 pour un échantillon vierge) jusqu'à la fluence  $1,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  et une relaxation de la déformation élastique au-dessus de cette fluence qui induit une contraction de la maille.



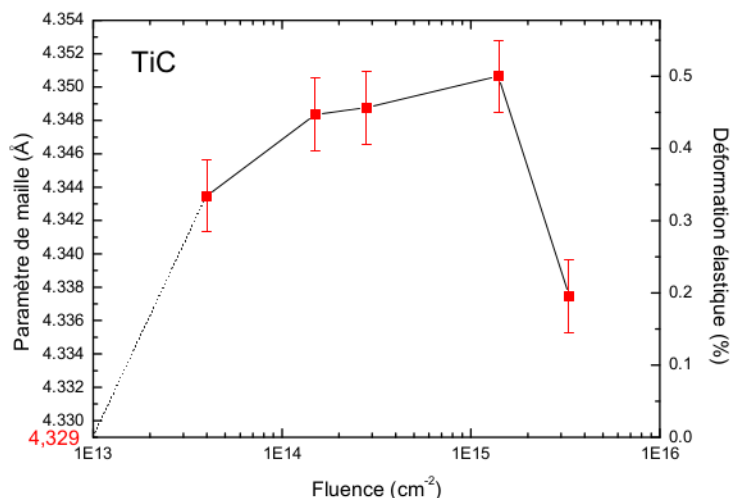


FIGURE 4.13 – A droite, déformation élastique maximum de TiC monocristallin déduite des diffractogrammes DRX pour chaque fluence, à gauche évolution du paramètre de maille en fonction de la fluence d’irradiation.

### Polycristaux de TiC

Des mesures en diffraction X sur des polycristaux ont été réalisées sur le diffractomètre de l’Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d’Orsay (ICMMO). Les résultats obtenus sur TiC polycristallin sont présentés sur la figure 4.14.

Nous nous sommes placés en incidence rasante (angle d’incidence de  $1^\circ$ ) afin d’éliminer au maximum la contribution de la couche vierge. Le pic sur lequel nous nous sommes focalisés est le pic  $\langle 220 \rangle$  situé à  $60,5^\circ$  pour établir une évolution de la déformation élastique en fonction de la fluence. Les résultats obtenus, sur la figure 4.15, indiquent une déformation maximale de 0,66% obtenue pour une fluence de  $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Au-delà de cette valeur la déformation élastique chute jusqu’à 0,35%. Une expansion plus importante du paramètre de maille est observée dans les polycristaux de TiC par rapport aux monocristaux de TiC.

#### 4.1.2.3 Evolution des liaisons chimiques par spectroscopie Raman

Dans la littérature, un faible nombre d’études Raman est dédié à TiC. Ces études traitent essentiellement des variations stœchiométriques et des conséquences sur les spectres Raman mais pas des conséquences des effets d’irradiation. Parmi les références on trouve les articles issus des résultats de cette thèse [89, 90] qui traitent entre autres des spectres Raman de carbures de titane et de zirconium sous irradiation. Dans le

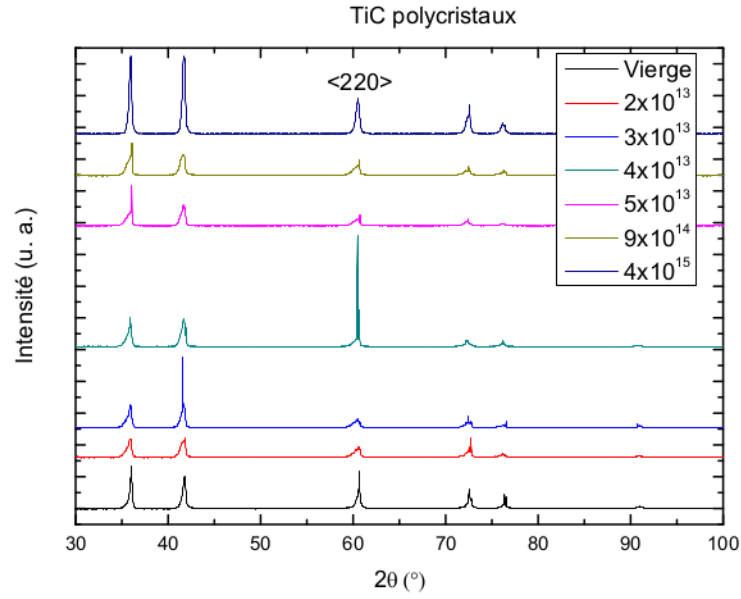


FIGURE 4.14 – Scans  $\theta$ - $2\theta$  sur TiC polycristallin vierge et irradiés aux ions Au de 1,2 MeV pour des fluences de  $2 \times 10^{13}$  à  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

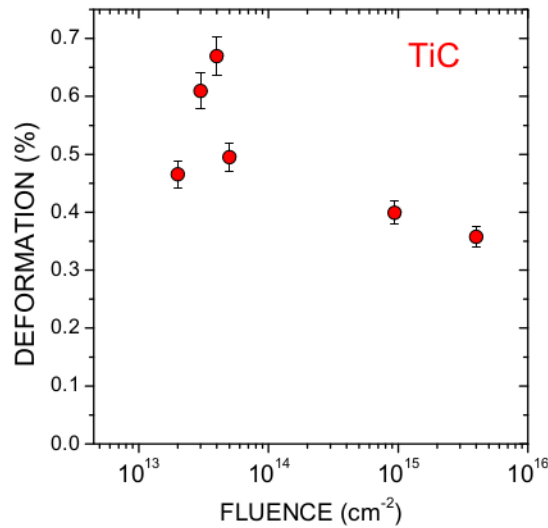


FIGURE 4.15 – Déformation élastique sur TiC polycristallin vierge et irradiés aux ions Au de 1,2 MeV pour des fluences de  $2 \times 10^{13}$  à  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

groupe IV des métaux de transition, on a un recouvrement des orbitales 3- (ou 4-)  $d_z^2$  et  $d_x^2$ - $d_y^2$  des atomes de métal (Ti) avec les orbitales 2p du non métal (C) qui induit une hybridation type  $\sigma$ . Les diagrammes de densité d'états vibrationnels (DOS) de TiC et

ZrC ont été calculés par plusieurs auteurs [91–96]. Sur les figures 4.16 se rapportant à TiC ainsi que pour celles se rapportant à ZrC sur la figure 4.38 page 144, on notera que ces diagrammes sont caractérisés par la présence de 4 séries de pics bien séparés de part et d'autre du niveau de Fermi combinant les orbitales 3d de Ti (ou 4d de Zr) avec les orbitales 2p du carbone [91].

Les carbures des métaux de transition du groupe IV cristallisent dans une structure rock-salt (NaCl). Pour les composés stœchiométriques, chaque atome occupe un site d'inversion de symétrie conduisant à une symétrie  $O_h$ . A cause de cela la diffusion Raman du premier ordre est strictement interdite. Cependant, la présence de lacunes de carbone dans les phases cubiques toujours sous-stœchiométriques,  $M(IV)X_{1-x}$  avec  $M = \text{Ti}$  ou  $\text{Zr}$  et  $X = \text{C}$ , réduit la symétrie  $O_h$ . Ces défauts structuraux natifs rendent actif le premier-ordre Raman en brisant les règles usuelles de sélection pour le vecteur d'onde de phonon  $q = 0$  (centre de zone) [97]. Dans un système avec une forte disparité de masse, on peut assimiler que les bandes acoustiques proviennent de l'élément métallique (lourd) tandis que les bandes optiques correspondent aux vibrations de l'élément non métallique (léger).

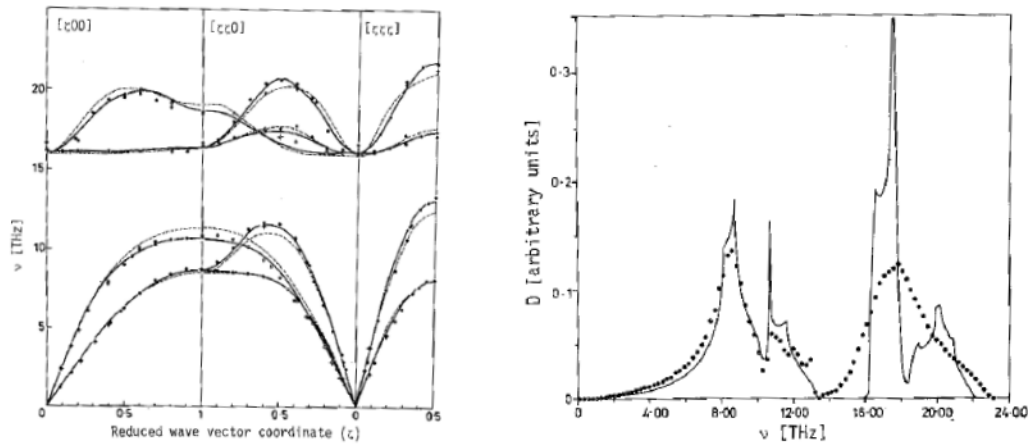


FIGURE 4.16 – Gauche : Courbe de dispersion des phonons à température ambiante, trait plein : résultats des ajustements avec 12 paramètres selon le modèle "coquille", shell model en anglais. Trait pointillé : même modèle mais avec 8 paramètres. Cercles : points expérimentaux pour  $\text{TiC}_{0.95}$ . Droite : densité d'états de phonons pour  $\text{TiC}_{0.95}$  à température ambiante. Trait plein : résultats des ajustements selon shell model avec 12 paramètres. Points expérimentaux après Gompf and Reichardt 1977, mesurés par diffusion inélastique des neutrons sur des échantillon poudre [98].

Les caractérisations Raman ont été effectuées avec le spectromètre de la plateforme JANNuS. La puissance a été limitée à 1 mW pour éviter les échauffements de l'échan-

tillon. Tous les spectres ont été fittés à l'aide du logiciel OriginPro8 utilisant des fonctions gaussiennes après une soustraction du bruit de fond. Les résultats Raman pour TiC monocristallin sont présentés sur la figure 4.17. Le spectre de TiC monocristallin se caractérise par deux bandes Raman acoustiques bien séparées à  $290\text{ cm}^{-1}$  (TA- $A_{1g}$ ) et  $394\text{ cm}^{-1}$  (LA- $A_{1g}$ ) et deux bandes optiques vers  $596\text{ cm}^{-1}$  (TO- $T_{2g}$ ) et  $693\text{ cm}^{-1}$  (LO- $E_g$ ). L'épaulement vers  $550\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre vierge monocristallin (marqué avec une petite flèche noire) disparaît avec l'irradiation. Dans l'article de Wipf [99] il est mentionné qu'un épaulement peut aussi apparaître au voisinage des bandes  $A_{1g}$  et  $T_{2g}$  lorsque (x) tend vers zéro pour  $\text{TiC}_{1-x}$  (composé stœchiométrique). Cette anomalie est connue sous le nom de "two phonons anomaly". En revanche les quatre pics principaux s'élargissent avec la fluence d' $\text{Au}^+$ , cela est dû à l'accumulation des dommages durant l'irradiation. L'allure des pics avec la fluence d'irradiation évolue de la même manière que pour TiC sous-stœchiométrique. L'article publié en 1978 par Klein *et al.* [100] sur TiC fait le rapprochement entre densité d'états des phonons (DOS) et les pics Raman obtenus. Il indique aussi que les spectres Raman sont possibles grâce à la rupture de symétrie  $O_h$ , cette symétrie étant rompue à cause du grand nombre de lacunes de carbone natives présentes dans ces carbures même avant irradiation. En effet, la stœchiométrie parfaite de ces carbures est impossible. On a donc des raies du premier ordre induites par un désordre initial. Dans  $\text{TiC}_{1-x}$ , les bandes Raman actives sont identifiées comme  $A_{1g}$ ,  $T_{2g}$  et  $E_g$ . Klein spécifie que les bandes acoustiques ( $A_{1g}$ ) localisées dans la région  $200\text{--}450\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux mouvements des atomes de Ti quand les phonons optiques ( $T_{2g}$  et  $E_g$ ) présents entre  $500$  et  $800\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux mouvements des atomes de C. Ces auteurs mentionnent que l'intensité de ces bandes augmente lorsque le matériau s'éloigne de la stœchiométrie. Cette tendance est également observée par Lohse [101] pour TiC synthétisé par broyage à billes de poudres. D'après la description de Zhang sur l'oxydation du carbure de titane [102], il est à noter que nous n'observons pas dans cette étude de bandes Raman du  $\text{TiO}_2$  donc pas d'oxydation significative.

On remarque sur la figure 4.18 que dès la plus faible fluence de  $2,4 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$ , les pics se décalent vers la gauche, vers les basses fréquences par rapport au spectre vierge, sauf pour la bande TO. Ce décalage, plus prononcé pour les phonons LA, est probablement dû aux contraintes internes subies par le matériau selon la figure 3.24. TiC subit des contraintes internes dès les premières fluences d'irradiation, ce résultat est également confirmé par la DRX.

L'écart entre les basses fréquences des bandes acoustiques et les hautes fréquences des bandes optiques est d'environ  $100\text{ cm}^{-1}$ . Au fur et à mesure que la largeur des

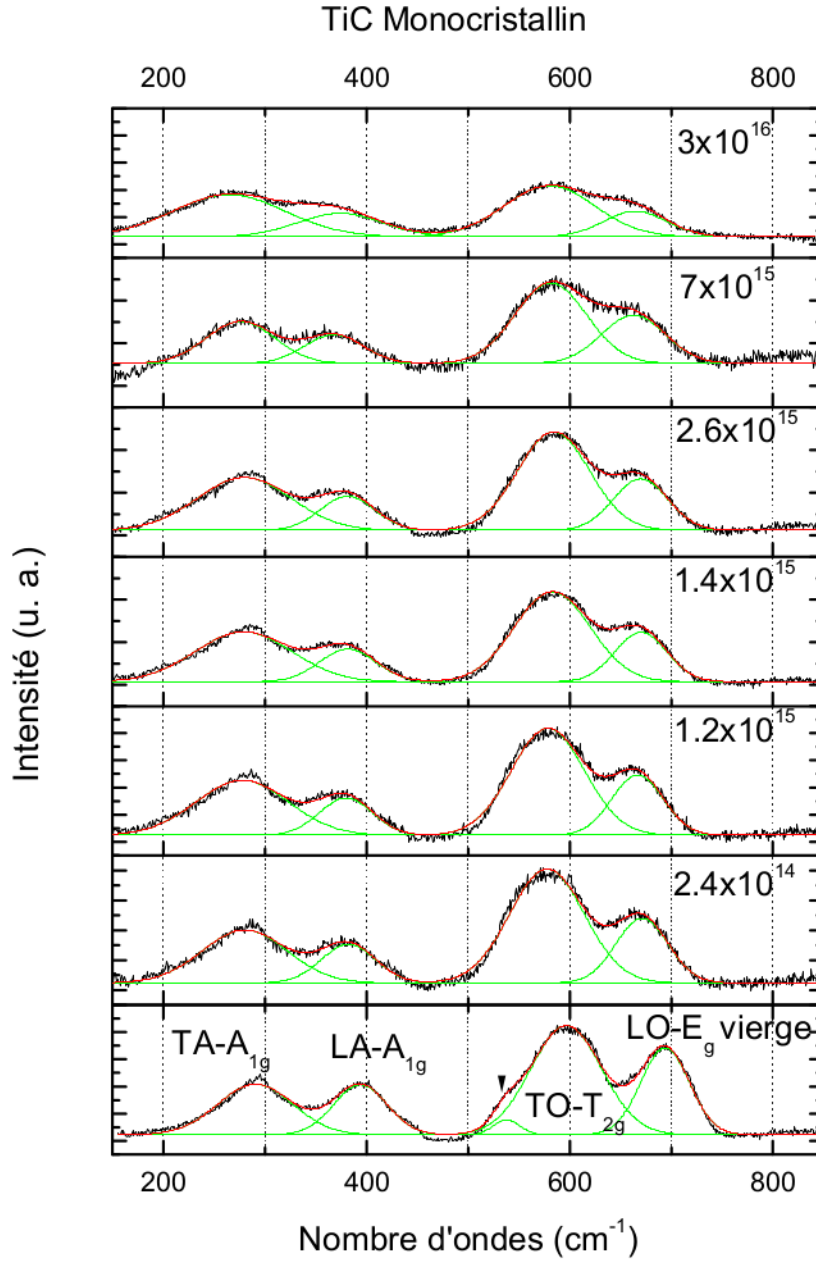


FIGURE 4.17 – Spectres Raman enregistrés sur TiC monocristallin vierge et irradiés avec des ions Au de 1,2 MeV à des fluences allant de  $2,4 \times 10^{14}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , les courbes vertes représentent les fits obtenus pour chaque contribution, la courbe rouge représente le fit total avec OriginPro8.

bandes optiques augmente, suite aux dommages créés par irradiation et donc au nombre croissant de lacunes de carbone dans l'échantillon, on observe une augmentation de l'amplitude des bandes C-C associées aux liaisons C-C : (i) la bande D désordonnée,

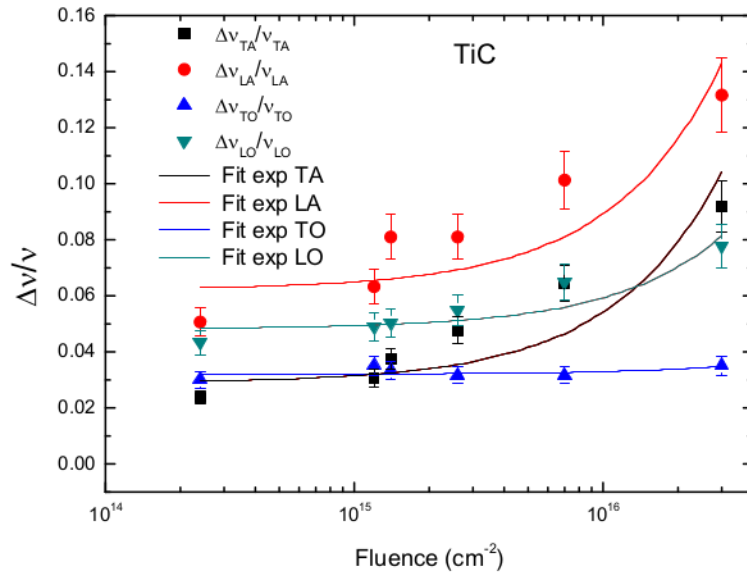


FIGURE 4.18 – Décalage des bandes principales acoustiques et optiques entre TiC monocristallin irradié aux ions Au<sup>+</sup> de 1,2 MeV aux fluences allant de  $2,4 \times 10^{14}$  à  $3 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> et TiC monocristallin non irradié.

mélange sp<sub>2</sub>/sp<sub>3</sub> du carbone, aux alentours de 1300-1400 cm<sup>-1</sup> ; (ii) la bande G graphite associée aux orbitales sp<sub>2</sub> du carbone vers 1550-1600 cm<sup>-1</sup>. D'après un article de Sadezky [103], traitant essentiellement le carbone dans la suie et des matériaux carbonés, il y aurait d'autres sous-bandes (D<sub>1</sub> + D<sub>4</sub>) et (G + D<sub>2</sub> + D<sub>3</sub>) sous ces deux bandes respectives D et G associées au carbone. Les différentes positions et origines de ces bandes sont données dans le tableau 4.1.

Sous irradiation, les liaisons carbone-métal peuvent être rompues avec la formation

Bandes carbone	Position (cm <sup>-1</sup> )	Origine [103]
D <sub>1</sub>	1360	Graphite A <sub>1g</sub>
D <sub>2</sub>	1620	Graphite E <sub>2g</sub>
G	1550	Graphite E <sub>2g</sub>
D <sub>3</sub>	1500	Carbone amorphe
D <sub>4</sub>	1180	liaisons sp <sup>2</sup> -sp <sup>3</sup> C-C et/ou C=C

TABLE 4.1 – Différentes bandes D et G du carbone ou de la liaison C-C : leur appellation, leur position et l'origine de chaque bande.

de lacunes de carbone. L'augmentation de l'intensité des bandes C-C avec la fluence d'irradiation indique que des liaisons C-C se forment au sein du matériau. En effet, sur la figure 4.19 on peut noter qu'initialement les échantillons TiC monocristallins sont exempts de carbone isolé il n'y a pas de bandes C-C visibles sur l'échantillon vierge. A partir de la fluence  $1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , les bandes associées à la liaison C-C apparaissent et leur intensité augmente sous irradiation. Il est important de noter que lorsque l'intensité des bandes associées aux liaisons C-C augmente, l'allure des bandes acoustiques et optiques se rapproche de l'allure des spectres TiC de plus en plus sous-stœchiométriques comme vu dans l'article de Klein [100].

A partir de l'évolution des bandes associées aux liaisons C-C, on peut déduire d'autres informations comme le rapport  $I_D/I_G$  (cf Fig. 4.20) caractéristique d'une augmentation de l'ordre du réseau carbone d'après [104]. La déconvolution des pics est réalisée avec le logiciel OriginPro8, on a choisi l'aire intégrée de chaque pic pour calculer le rapport. On remarque que le rapport  $I_D/I_G$  évolue peu sous irradiation. La bande G augmente considérablement à la plus haute fluence pour les deux carbures.

A partir du rapport  $I_D/I_G$ , il est possible d'extraire la taille des amas de carbone formés sous irradiation, du moins une taille moyenne des amas plans de graphite, noté  $L_a$ . Certains auteurs utilisent la formule  $L_a \text{ (nm)} = 4,4(I_D/I_G)^{-1}$  afin de déterminer la taille des amas [105]. La taille des amas est donc inversement proportionnelle au rapport  $I_D/I_G$ . Sur la figure 4.21, on peut constater que la taille des amas dans TiC avoisine 2 nm pour chaque fluence.

Une étude récente [106] sur les amas de carbone montre que la forme des spectres Raman peut dépendre, entre autres, de l'état de polissage des échantillons et que ce dernier influe sur l'intensité des raies D et G. Une formule a été établie [106] pour déterminer la taille des cristallites indépendamment du rapport  $I_D/I_G$ . Ils utilisent cette fois-ci la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum noté FWHM) de la bande G par la relation :  $FWHM(G) = 14 + 430/L_a$ , avec  $FWHM(G)$  en  $\text{cm}^{-1}$  et  $L_a$  en nm. On a pour TiC une largeur moyenne pour toutes les fluences de  $FWHM(G) = 104,6 \text{ cm}^{-1}$  soit une taille moyenne d'amas de carbone de 4,74 nm.

Les résultats sur TiC polycristallin sont présentés sur la figure 4.22. Le spectre d'un polycristal de TiC présente deux bandes Raman acoustiques bien séparées à  $285 \text{ cm}^{-1}$  (TA- $A_{1g}$ ) et  $397 \text{ cm}^{-1}$  (LA- $A_{1g}$ ) et deux bandes optiques vers  $602 \text{ cm}^{-1}$  (TO- $T_{2g}$ ) et  $702 \text{ cm}^{-1}$  (LO- $E_g$ ). L'intensité des pics augmente avec la fluence jusqu'à  $9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  puis les pics s'écrasent à la fluence  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  surtout ceux associés aux bandes acoustiques, les deux bandes optiques commencent à se confondre pour ne former presque qu'un seul

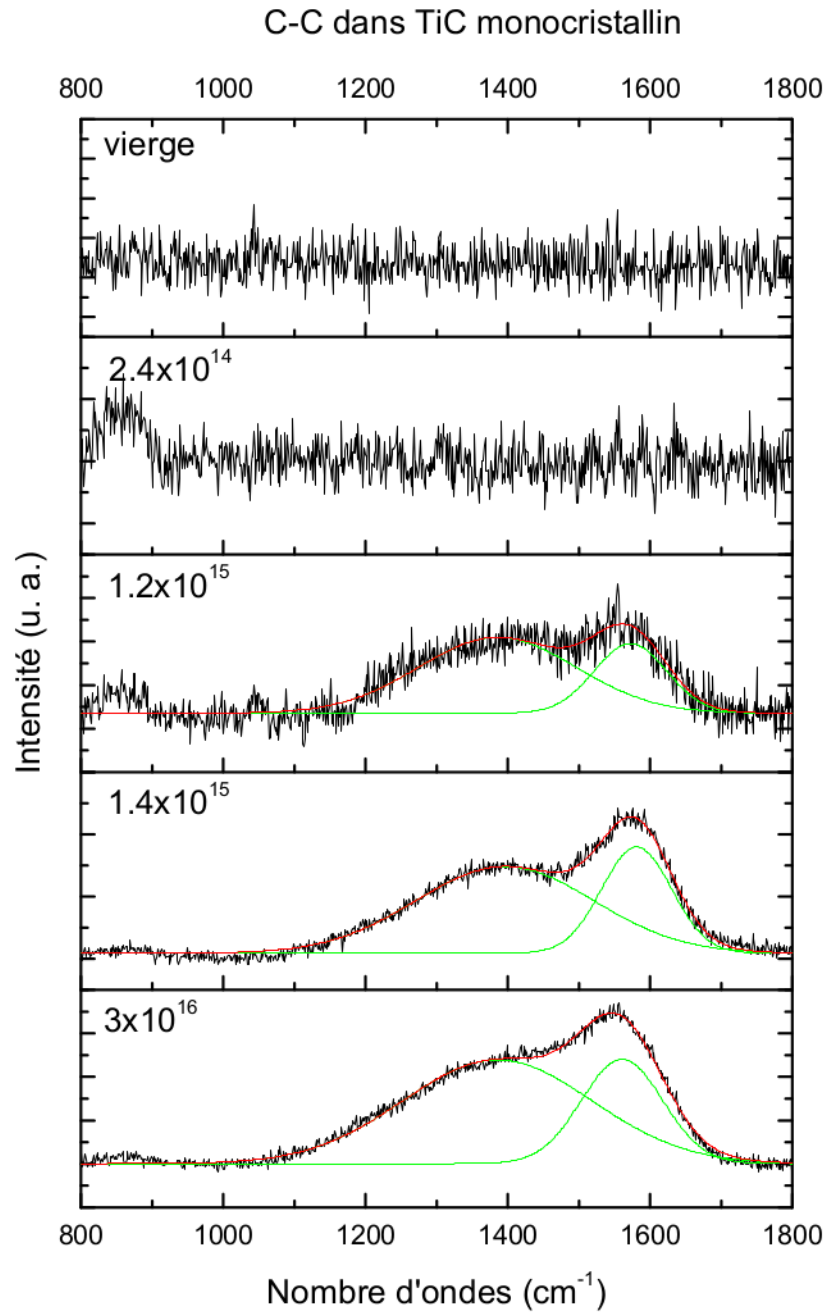


FIGURE 4.19 – Spectres Raman enregistrés sur la plage 800 à 1800 cm<sup>-1</sup> TiC monocristallin vierge et irradiés avec des ions Au de 1,2 MeV à des fluences allant de  $2,4 \times 10^{14}$  à  $3 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, les courbes vertes représentent les fits obtenus pour chaque contribution, la courbe rouge représente le fit total avec OriginPro8.

pic. Nous n'observons pas de décalage significatif des pics comme pour les monocristaux. De plus, une nouvelle bande vers 800 cm<sup>-1</sup> qui correspond à la somme des deux phonons



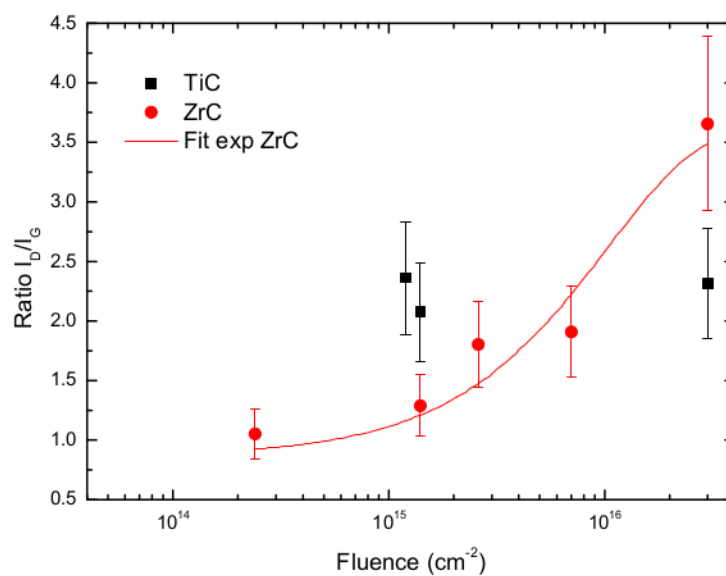


FIGURE 4.20 – Evolution du rapport  $I_D/I_G$  pour TiC et ZrC irradiés en fonction des fluences d'irradiations aux ions  $\text{Au}^+$   $2,4 \times 10^{14}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

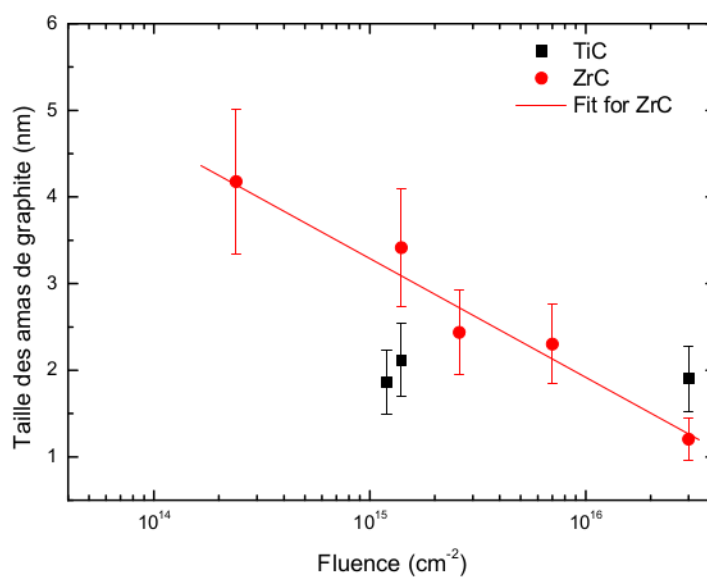


FIGURE 4.21 – Evolution de la taille des amas de graphite dans TiC et ZrC irradiés en fonction des fluences d'irradiations aux ions  $\text{Au}^+$   $2,4 \times 10^{14}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

(TO+TA) augmente avec la fluence et le désordre.

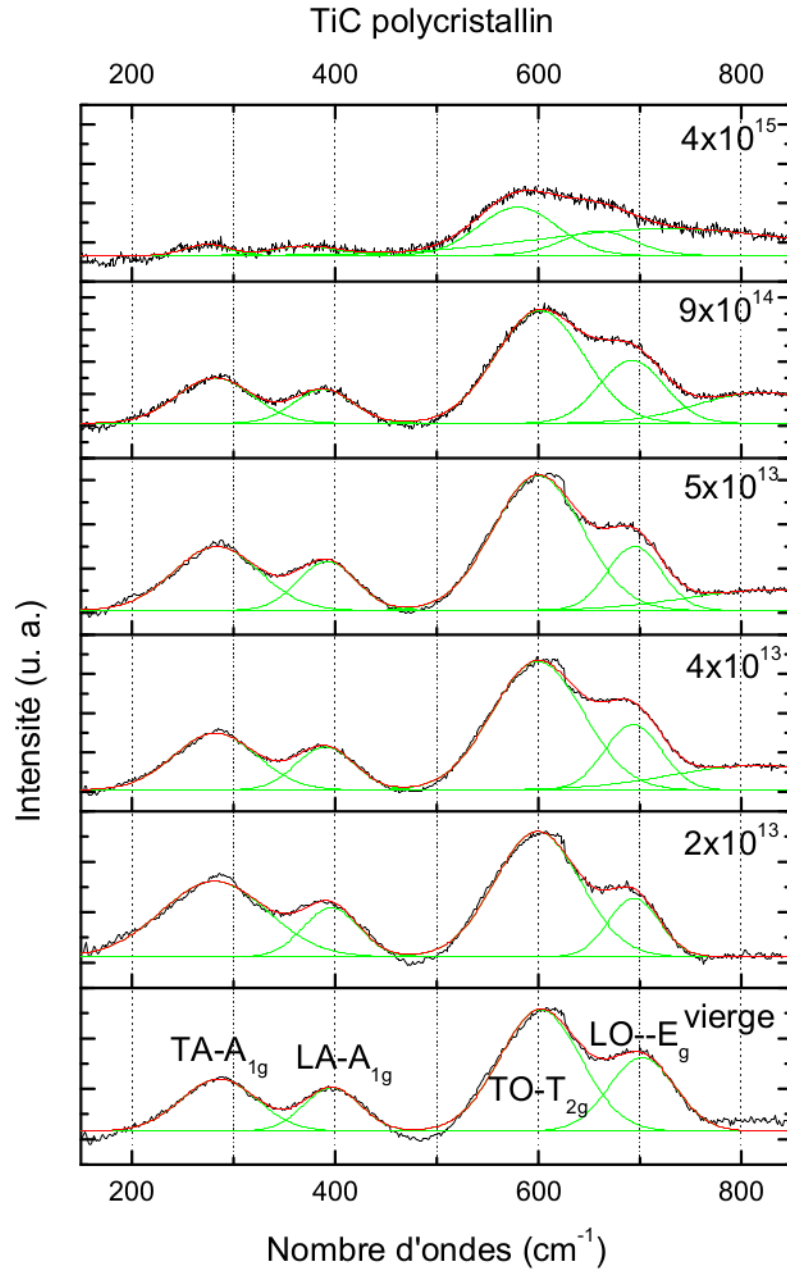


FIGURE 4.22 – Spectres Raman enregistrés sur TiC polycristallin vierge et irradiés avec des ions Au<sup>+</sup> de 1,2 MeV à des fluences allant de  $2 \times 10^{13}$  à  $4 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>, les courbes vertes représentent les fits obtenus pour chaque contribution, la courbe rouge représente le fit total avec OriginPro8.

#### 4.1.2.4 Nature des défauts par Microscopie Electronique en Transmission

L'observation au MET de lames minces réalisées par FIB, présentée au chapitre 3, a permis de mettre en évidence la nature des défauts formés lors de l'irradiation aux ions Au de 1,2 MeV et leur distribution en profondeur. Les observations ont été effectuées sur cinq échantillons de TiC vierge et irradiés à des fluences caractéristiques sélectionnées selon l'observation de la cinétique d'endommagement de ces mêmes carbures (cf. Fig.4.11).

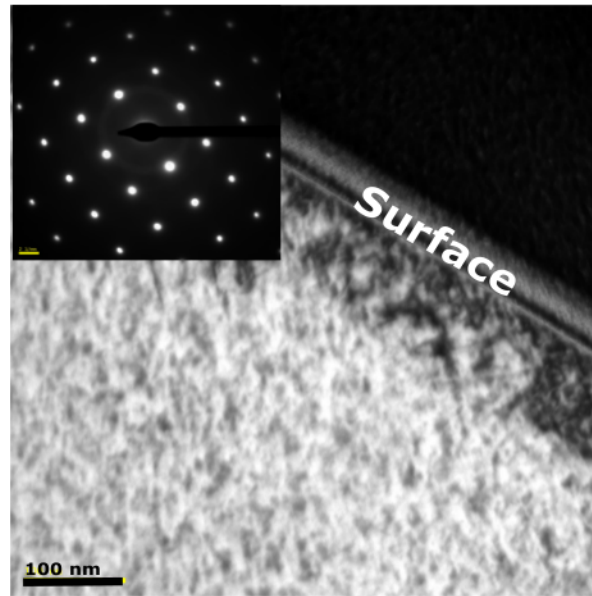


FIGURE 4.23 – Micrographie en champ clair dans le plan (001) avec  $\vec{g} = [200]$  et  $s > 0$ , d'une lame FIB de TiC vierge. Le cliché de diffraction représente la structure cubique du matériau cristallin.

Sur l'échantillon vierge figure 4.23, on peut visualiser dans les premiers nanomètres l'effet du polissage des échantillons ainsi que quelques petits amas de défauts en profondeur aussi appelés "black dots". Ces derniers peuvent être dus aux ions  $\text{Ga}^+$  utilisés pour l'abrasion des échantillons par FIB, qui génère inévitablement des défauts.

A la fluence  $2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (cf. Fig. 4.24), la faible valeur de  $f_D = 0,07$ , déterminée par RBS-C, résulte essentiellement des petits amas de défauts "black dots", d'une taille de quelques nanomètres dispersés dans la matrice. Il est important de noter qu'à cette même fluence SiC est déjà complètement amorphe et  $f_{Dmax} = 1$ .

A la fluence  $1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (Fig. 4.25), on observe une zone très endommagée sur environ 200 nm (donc légèrement supérieure au parcours des ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV qui est de 150 nm dans TiC) correspondant à la zone d'arrêt des ions  $\text{Au}^+$  dans la matrice.

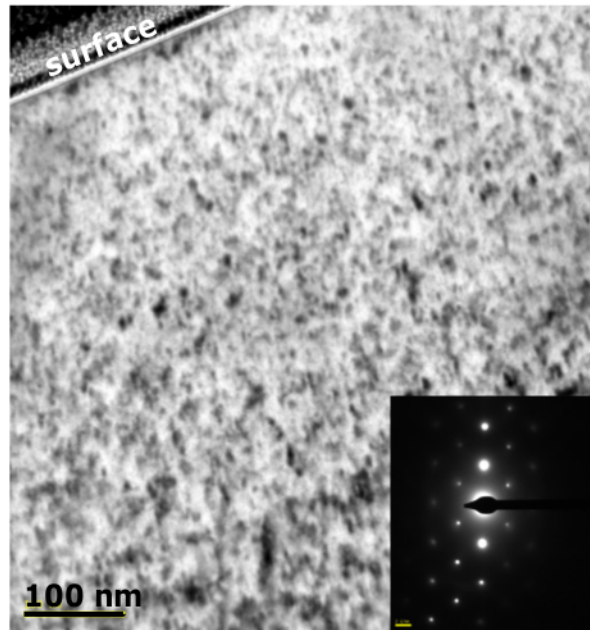


FIGURE 4.24 – Micrographie en champ clair dans le plan (011) avec  $\vec{g} = [200]$  et  $s > 0$  d'une lame FIB de TiC irradié aux ions  $\text{Au}^+$  à une fluence de  $2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Le cliché de diffraction en axe de zone montre la conservation de la cristallinité du matériau.

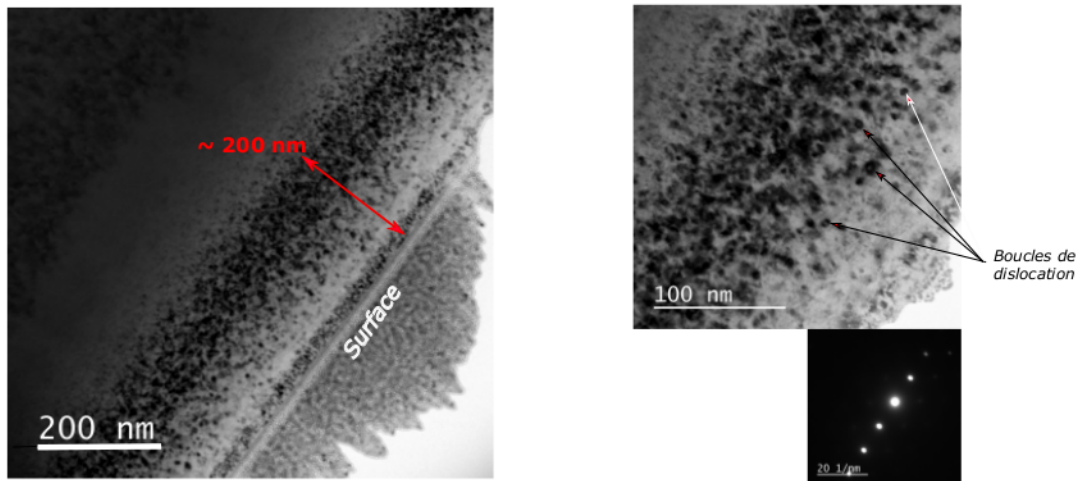


FIGURE 4.25 – Micrographie en champ clair dans le plan (011) avec  $\vec{g} = [200]$  et  $s > 0$  d'une lame FIB de TiC irradié aux ions  $\text{Au}$  à une fluence de  $1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Le cliché de diffraction en axe de zone montre la conservation de la cristallinité du matériau.

Des boucles de dislocations se forment à cette fluence. Ces boucles, qui ont une taille de l'ordre de 4 à 6 nm, sont à l'origine d'une forte décanalisation des ions  $\text{He}^+$  en RBS-C. Cette fluence marque la transition observée sur la cinétique d'endommagement

mesurée en RBS-C où on obtient une augmentation significative de  $f_D$ . Aucune cavité n'est observée.

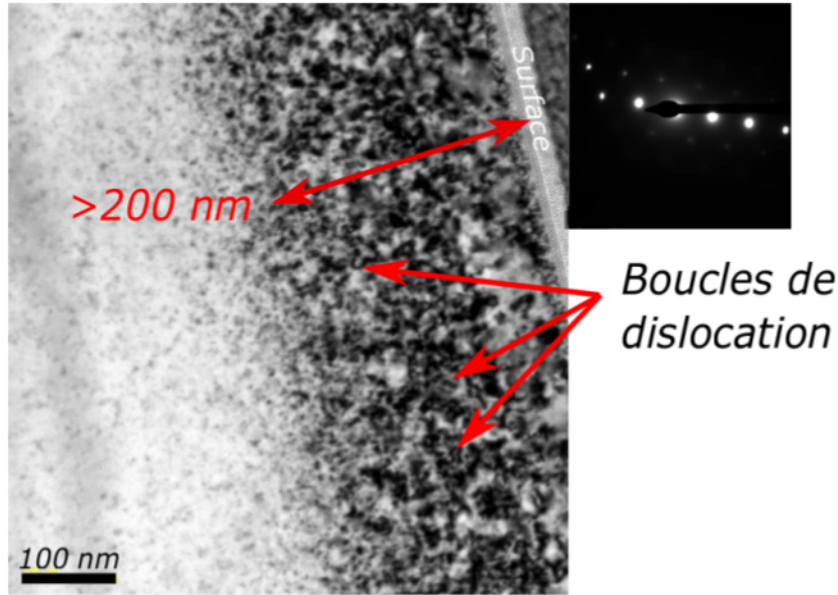


FIGURE 4.26 – Micrographie en champ clair dans le plan (011) avec  $\vec{g} = [200]$  et  $s > 0$  d'une lame FIB de TiC irradiée aux ions Au à une fluence de  $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Le cliché de diffraction en axe de zone montre la conservation de la cristallinité du matériau.

A la fluence  $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (Fig. 4.26), la zone endommagée est d'environ 250 nm. Cette zone comporte des boucles de dislocations enchevêtrées qui décanalisent fortement les particules d'analyse en RBS-C. Ces résultats sont en accord avec les courbes simulées à l'aide du code McChasy qui présentent un maximum de défauts à 230 nm. Le décalage du pic au maximum d'endommagement  $f_{Dmax}$  s'accroît avec la fluence d'irradiation. Les clichés ne montrent ni cavités, ni précipités.

A la fluence  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (Fig. 4.27), la zone endommagée atteint environ 380 nm. On observe une accumulation de boucles de dislocation. Ces boucles forment un réseau dense de dislocations enchevêtrées. Aucun précipité d'ions  $\text{Au}^+$  n'est observé à cette fluence. Les défauts sont essentiellement dus aux effets balistiques des ions  $\text{Au}^+$  qui percutent les atomes du cristal et non à un éventuel effet chimique dû à l'incorporation conséquente d'ions  $\text{Au}^+$  dans la matrice. Bien que cette concentration soit importante et que la microstructure soit très désordonnée ( $f_{Dmax} = 0,6$ ), TiC reste cristallin et aucune amorphisation n'est observée d'après le cliché de diffraction. On notera que la zone proche de la surface est relativement appauvrie en défauts : on y observe quelques dislocations assez grandes et des petites boucles de dislocation. Celles-ci sont situées



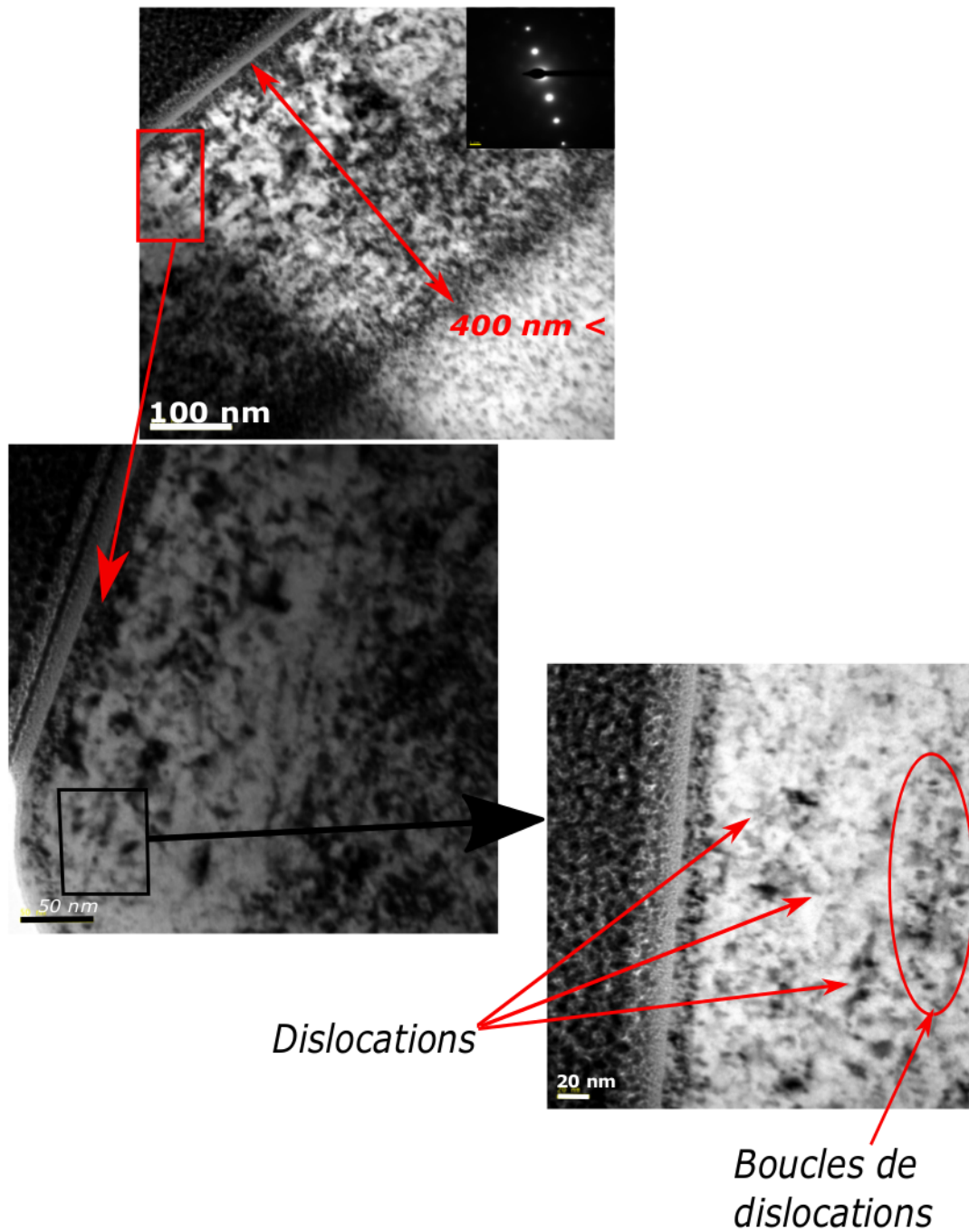


FIGURE 4.27 – Micrographie en champ clair dans le plan (001) avec  $\vec{g} = [200]$  et  $s > 0$  d'une lame FIB de TiC irradié aux ions Au à une fluence de  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Le cliché de diffraction en axe de zone montre la conservation de la cristallinité du matériau.

plus en profondeur. Cet enchevêtrement de boucles de dislocation crée un véritable réseau de dislocations. On soulignera aussi l'excellente corrélation entre l'évolution de la zone endommagée visible en MET et la figure 4.10 où l'on observe que le maximum

d'endommagement  $f_{Dmax}$  se décale vers les zones plus profondes de l'échantillon quand la fluence d'irradiation augmente. L'explication de ce phénomène sera discutée au chapitre 5.

#### 4.1.2.5 Réponse mécanique de TiC

Nous avons utilisé la nanoindentation Berkovitch pour étudier les caractéristiques mécaniques des monocristaux et polycristaux de TiC. Les fluences étudiées pour les monocristaux sont  $1,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  et  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , et une mesure est réalisée sur un cristal vierge. A titre de comparaison, les fluences étudiées pour les polycristaux vont de  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  à  $9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  et une mesure sur un polycristal vierge. La charge appliquée varie de 5 mN à 500 mN pour atteindre des profondeurs de pénétration imposées de 50 à 1000 nm. Les mesures ont été obtenues pour un indenteur perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Les résultats sont reportés sur la figure 4.28.

La valeur du module d'Young de TiC oscille entre 300 et 450 MPa pour un monocristal, un polycristal, avant ou après irradiation. On observe une augmentation de la dureté avec la fluence d'irradiation par rapport à l'échantillon vierge. En effet, la valeur initiale en surface est de 35 MPa pour le monocristal et de 28 MPa pour le polycristal, et ces valeurs toujours en surface augmentent après irradiation pour atteindre 44 MPa pour le monocristal et 35 MPa pour le polycristal, soit un accroissement de 25% pour les deux types d'échantillons. L'irradiation entraîne un durcissement de la couche irradiée, avec une fragilisation de cette couche induisant la formation de fractures. Après indentation, les empreintes ont été observées par microscopie à balayage pour visualiser l'endommagement lié à la nanoindentation, un exemple est donné sur TiC irradié à la fluence  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (Fig. 4.29).

### 4.1.3 ZrC

#### 4.1.3.1 Cinétique d'endommagement par RBS

Le même protocole que pour SiC et TiC a été utilisé pour déterminer la cinétique d'endommagement de ZrC sous irradiation aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV. La figure 4.30 présente le rendement de rétrodiffusion en position random et en mode canalisé sur les échantillons vierge et irradiés. Jusqu'à la fluence  $1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , l'endommagement est faible : la fraction endommagée est négligeable, contrairement à SiC qui est déjà complètement amorphisé à la fluence de  $1,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

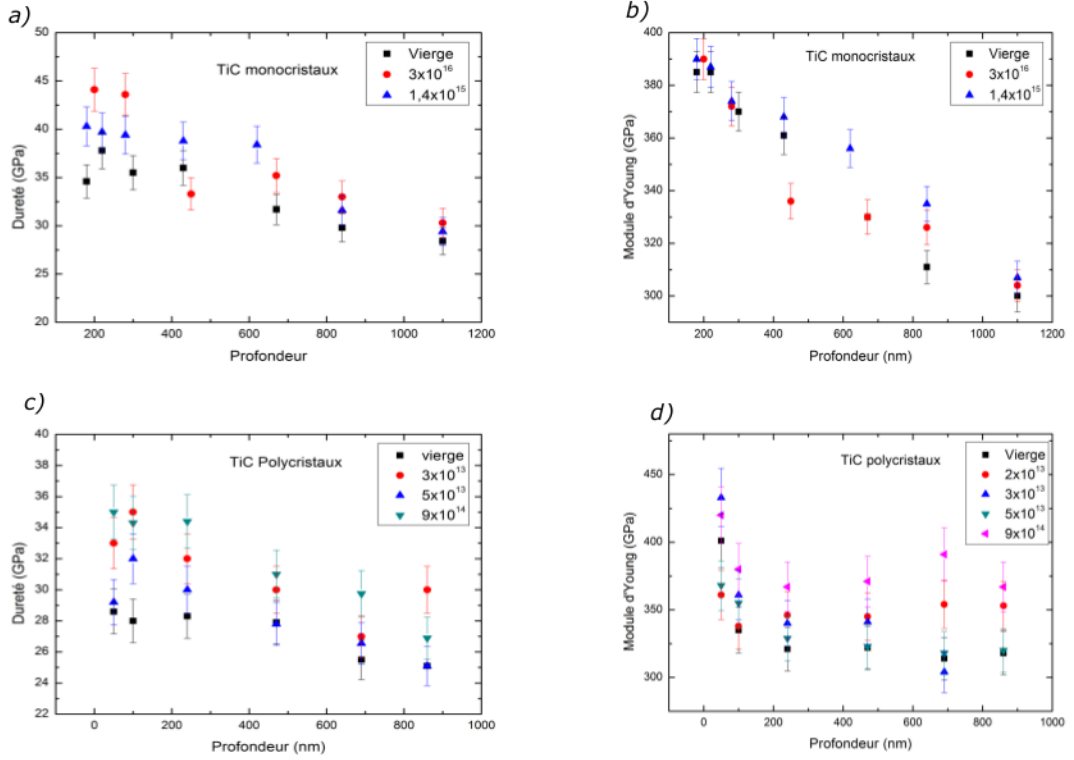


FIGURE 4.28 – Récapitulatif des résultats obtenus en nanoindentation a) Dureté de TiC monocristallin, b) Module d'Young de TiC monocristallin, c) Dureté de TiC polycristallin, d) Module d'Young de TiC polycristallin. Les fluences étudiées pour les monocristaux vont de  $1,4 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> à  $3 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup> et une mesure sur le vierge. Les fluences étudiées pour les polycristaux vont de  $2 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> à  $9 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> et une mesure sur le vierge.

Une "bosse" est visible à 990 keV (comme pour SiC sur la figure 4.2). Cette énergie tient compte de la perte d'énergie des particules He<sup>+</sup> sur le trajet aller (l'énergie incidente passe de 1,4 MeV à 1,317 MeV), des rétrodiffusions sur les atomes de Zr déplacés ( $k_{Zr}=0,8414$  ce qui donne 1,108 MeV), et de la perte d'énergie sur le trajet retour (qui donne 1,019 MeV). Ainsi cette bosse est bien la signature des défauts créés par les ions Au dans le sous-réseau Zr, et non des rétrodiffusions sur les atomes d'Au implantés (dans ce cas l'énergie détectée serait de 1,130 MeV). A la fluence  $1,2 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> le signal augmente brusquement et l'endommagement croît pour toutes les fluences supérieures. Il est à noter que la bosse due aux dommages croît mais se déplace également en profondeur dans le matériau avec l'augmentation de la fluence. La figure 4.9 donne le décalage du maximum du pic de défauts en fonction de la profondeur dans le matériau. Ce déplacement sera discuté à la lumière de simulation DFT dans le chapitre 5.



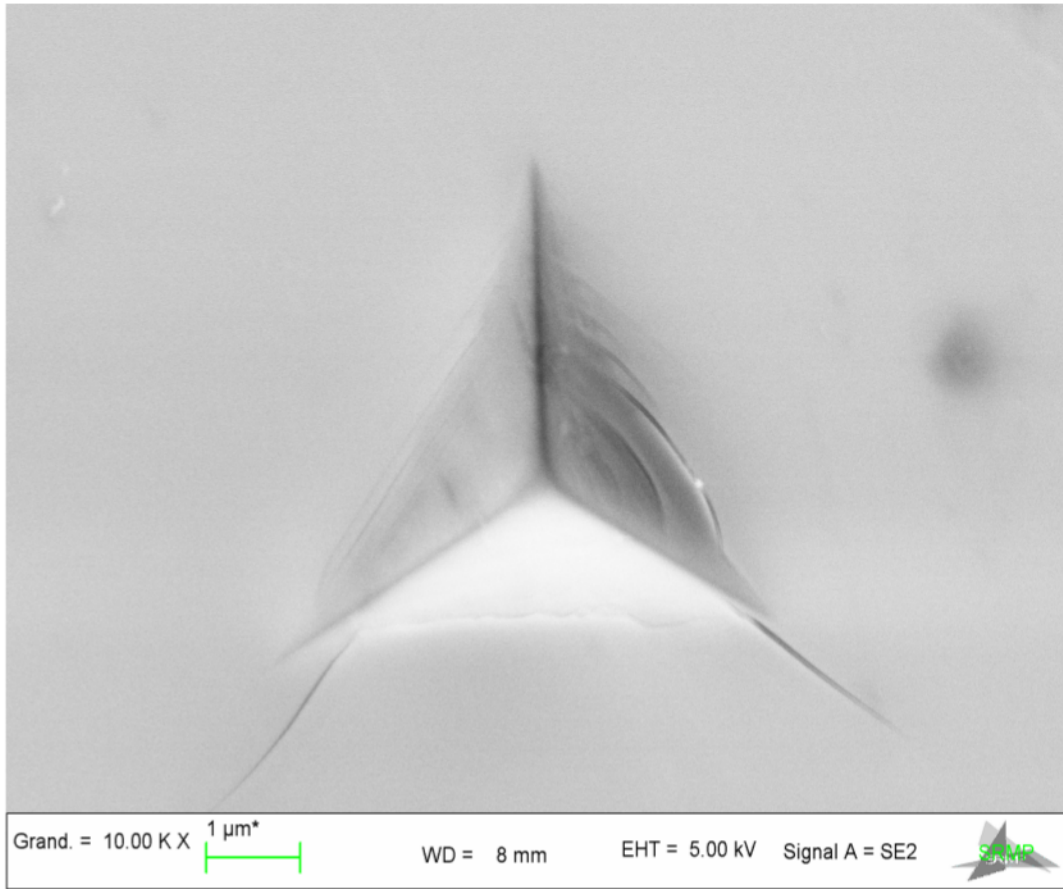


FIGURE 4.29 – Image d’une empreinte de nanoindentation en microscopie à balayage d’un échantillon TiC monocristallin irradié à la fluence de  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  grossi 10000 fois.

### $f_D$ en fonction de la profondeur de ZrC

Les simulations des spectres RBS à l’aide du code McChasy [75] nous ont permis d’établir les courbes de fraction d’atomes déplacés dans ZrC en fonction de la profondeur (Fig. 4.31). On constate que l’intensité du pic correspondant à l’endommagement maximal augmente avec la fluence. A partir de  $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  ce pic se décale en profondeur. L’endommagement atteint à la plus haute fluence de  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  n’excède pas la valeur de 0,6 (60% des atomes ont été déplacés). Si l’on trace la valeur maximum obtenue pour chaque fluence ( $f_{Dmax}$ ), on obtient la cinétique d’endommagement de ZrC en fonction de la fluence d’irradiation avec des ions  $\text{Au}^+$  de basse énergie.

### Cinétique d’endommagement pour ZrC

La cinétique d’endommagement est donnée sur la figure 4.32. On note un endommagement qui se produit en deux étapes distinctes. La courbe en trait plein représente la

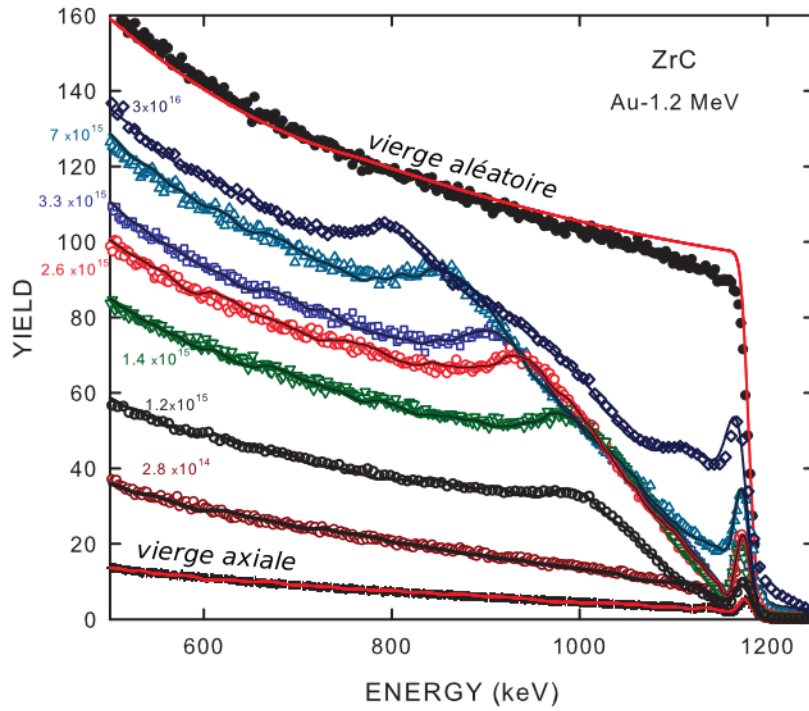


FIGURE 4.30 – Spectres RBS-C sur monocristal de ZrC irradié aux ions Au<sup>+</sup> de 1,2 MeV. Le spectre enregistré en position aléatoire (point noir) et axiale  $\langle 100 \rangle$  (autres symboles). Les faibles doses où les dommages sont négligeables ne sont pas représentées par souci de visibilité. Les lignes pleines représentent les simulations obtenues à l'aide du code McChasy [75]. L'équivalent a été reporté pour SiC et TiC dans les figures 4.1 et 4.8 respectivement.

simulation avec le code MSDA2 [51] décrit précédemment. Les valeurs  $f_{D1} = 0,09$  et  $f_{D2} = 0,6$  sont obtenues pour les étapes 1 et 2. La fluence de transition entre les deux étapes d'endommagement :  $\Phi_2 = 5,4 \text{ nm}^{-2}$  est plus élevée que pour SiC :  $\Phi_2 = 0,26 \text{ nm}^{-2}$ , mais plus faible que pour TiC :  $\Phi_2 = 9,24 \text{ nm}^{-2}$ . Ainsi, ZrC est plus résistant sous irradiation que SiC. On observe une saturation pour les hautes fluences et les valeurs n'excèdent pas 0,6. Il est important de noter que le comportement de ZrC sous irradiation aux ions Au de 1,2 MeV est très similaire à celui de TiC sous irradiation dans les mêmes conditions.

#### 4.1.3.2 Evolution microstructurale par DRX

Nous avons utilisé la diffraction des rayons X pour caractériser l'évolution microstructurale ainsi que la déformation élastique du ZrC induite par l'irradiation aux ions Au<sup>+</sup> de 1,2 MeV. Nous avons utilisé la réflexion (400) pour toutes les caractérisations DRX sur ZrC. La figure 4.33 présente les diffractogrammes obtenus en géométrie symé-

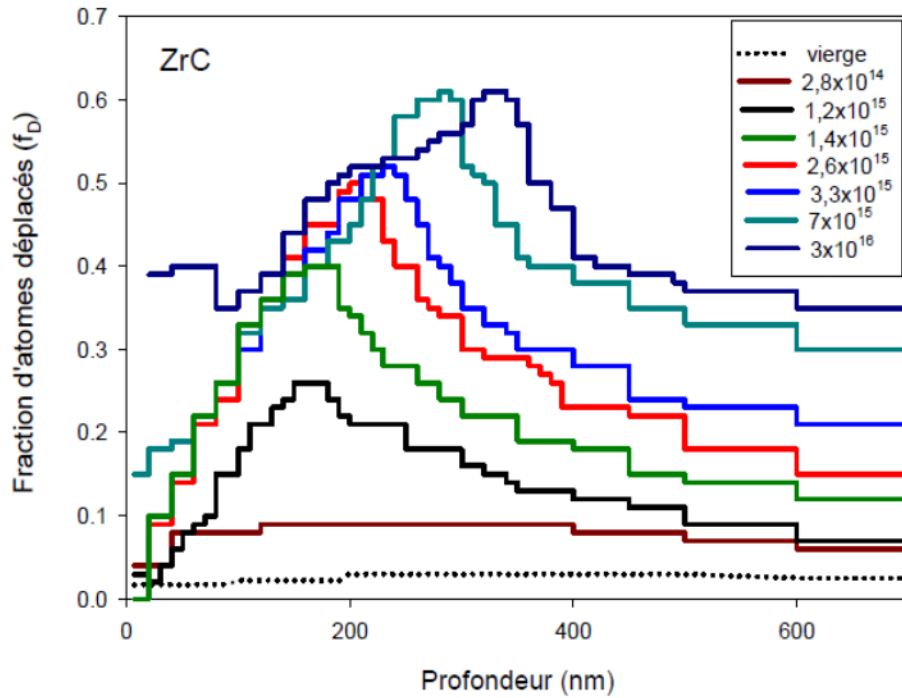


FIGURE 4.31 – Fraction d'atomes déplacés en profondeur sur monocristal de ZrC irradié aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV. Courbes déduites des simulations numériques McChasy [75]. L'équivalent a été reporté pour SiC et TiC dans les figures 4.4 et 4.10 respectivement.

trique  $\theta - 2\theta$  autour de la réflexion(400) qui correspond aux plans (100) parallèles à la surface de ZrC irradiés avec des ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV.

En adoptant une démarche analogue à celle suivie pour TiC, on utilise l'équation 4.3 pour calculer la déformation élastique normale à la surface  $\varepsilon_N$  (Fig. 4.33). Le spectre en gris représente le cristal vierge, le pic intense émerge pour un angle  $2\theta = 81,9^\circ$  avec  $\varepsilon_N=0$ , ce pic nous servira de référence pour établir l'évolution de la déformation élastique et du paramètre de maille en fonction de la fluence. Les diffractogrammes obtenus pour les fluences  $5 \times 10^{13}$  et  $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  présentent un pic intense centré sur la position  $2\theta=81,9^\circ$  et  $\varepsilon_N=0$ , comme sur le spectre vierge. En appliquant la même procédure que pour TiC, le pic satellite le plus éloigné du pic de diffraction de la partie vierge donne une bonne approximation de la déformation maximale obtenue pour la partie irradiée. La valeur de  $(\Delta d/d)_M$  est égale à 0,43% pour une fluence de  $2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Au delà de cette fluence, vers  $3,3 \times 10^{15}$  on visualise toujours le pic issu de la partie vierge mais plus de franges d'interférences et la déformation élastique chute brutalement autour de 0,17%. La déformation élastique en fonction de la fluence est présentée sur la figure 4.34. La valeur maximum atteinte est 0,43% à la fluence  $2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . On a ensuite une

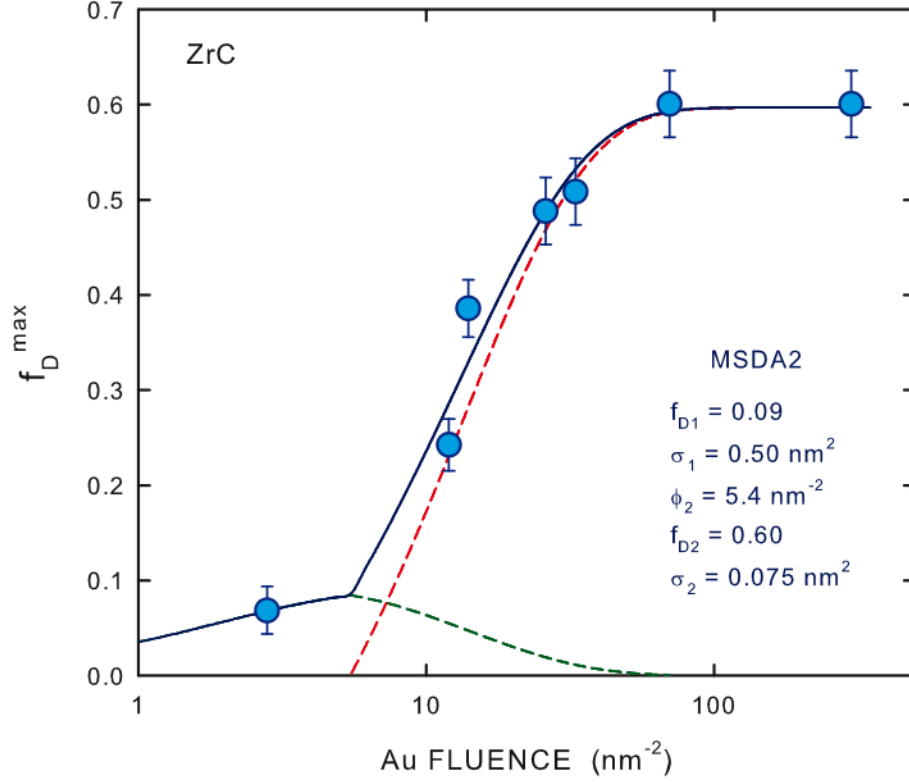


FIGURE 4.32 – Fraction d’atomes déplacés maximum  $f_{Dmax}$  en fonction de la fluence (en  $\text{nm}^{-2}$  équivalent à  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) sur monocristal de ZrC irradié aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV. Les lignes en pointillé verte et rouge représentent les simulations obtenues à l’aide du code MSDA2 [51] pour les étapes 1 et 2 respectives, la ligne bleue représente la somme des deux contributions (verte+rouge). L’équivalent a été reporté pour SiC et TiC sur les figures 4.5 et 4.11 respectivement.

relaxation de la déformation élastique pour les plus hautes fluences.

On peut également suivre l’évolution du paramètre de maille en fonction de la fluence pour ZrC en utilisant la formule :  $2d_{hkl} \sin \theta = k\lambda$  avec  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ,  $2\theta_{\text{vierge}} = 81,9^\circ$ , on obtient la valeur interréticulaire  $d_{hkl}(\text{TiC}) = 1,175 \text{ \AA}$ . ZrC cristallise en maille cubique face centrée, le paramètre  $a$  est déduit de la formule :  $a = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ . Pour la réflexion (400), on obtient la formule simplifiée  $a = 4 \times d_{hkl}$ . La figure 4.34 présente en rouge le paramètre de maille pour l’échantillon non irradié et l’évolution de ce paramètre avec la fluence d’irradiation. On constate une expansion du paramètre de maille jusqu’à la fluence  $2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  puis une relaxation de la déformation élastique vue sur les diffractogrammes DRX qui induit une contraction de la maille.

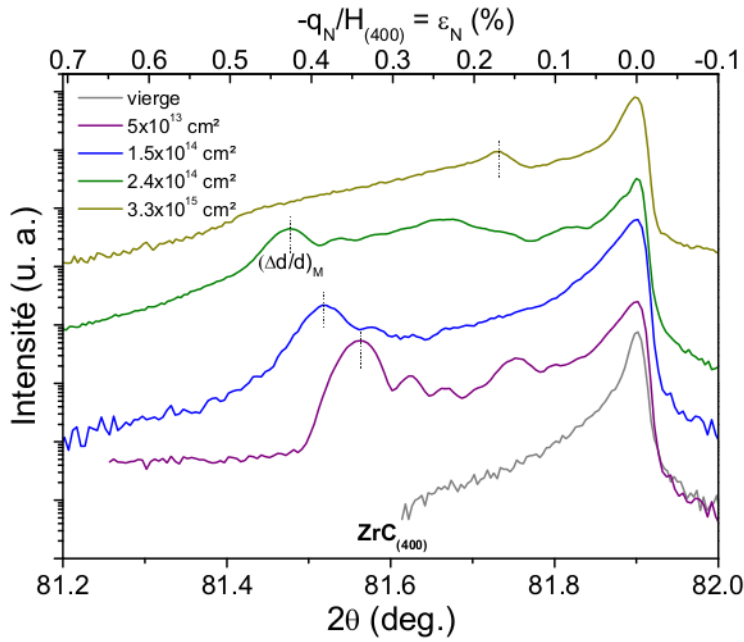


FIGURE 4.33 – Diffractogrammes de rayons X enregistrés en géométrie symétrique  $\theta - 2\theta$  autour de la réflexion (400) de ZrC vierge (en gris) et irradié aux ions Au de 1,2 MeV aux fluences allant de  $5 \times 10^{13}$  à  $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , la déformation élastique normale à la surface est donnée sur l'abscisse supérieur,  $(\Delta d/d)_M$  définit la déformation élastique maximum à chaque fluence.

### Polycristaux de ZrC

Des mesures en diffraction X sur des polycristaux ont été réalisées sur le diffractomètre de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (ICMMO). Les résultats obtenus sur ZrC polycristallin sont présentés sur la figure 4.35.

Nous nous sommes placés en incidence rasante ( $1^\circ$ ) afin d'éliminer le plus possible la couche vierge. Le pic sur lequel nous nous sommes focalisés est le pic  $\langle 420 \rangle$  situé à  $94,6^\circ$  pour établir une évolution de la déformation élastique en fonction de la fluence. Les résultats obtenus sont donnés figure 4.36, on a une déformation maximale 0,53% obtenue pour la fluence  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Au-delà de cette valeur la déformation élastique chute jusqu'à 0,25%. Une expansion plus importante du paramètre de maille dans les polycristaux de ZrC est observée par rapport aux monocristaux. Cependant cette déformation élastique de 0,53% est inférieure à celle déterminée pour TiC polycristallin qui est égale à 0,7%.

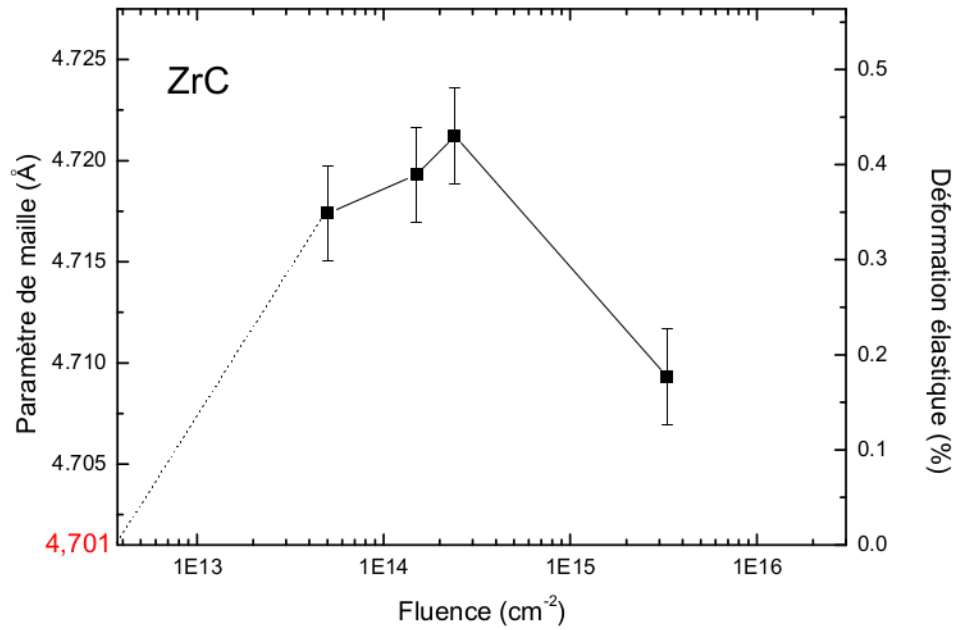


FIGURE 4.34 – A droite : Déformation élastique maximum de ZrC monocristallin, déduite des diffractogrammes DRX, en fonction de la fluence d'irradiation. Sur l'axe des ordonnées à gauche nous avons reporté la valeur du paramètre de maille.

#### 4.1.3.3 Evolution des liaisons chimiques par spectroscopie Raman

Les caractérisations Raman ont été effectuées exactement dans les mêmes conditions que pour TiC et avec le même appareil. Les ajustements des spectres ont aussi été réalisés selon la même procédure. Les résultats Raman pour ZrC monocristallin sont présentés sur la figure 4.37.

ZrC monocristallin présente deux bandes Raman acoustiques bien séparées à 201 cm<sup>-1</sup> (TA) et 272 cm<sup>-1</sup> (LA) et deux bandes optiques vers 492 cm<sup>-1</sup> (TO) et 597 cm<sup>-1</sup> (LO). Les seuls articles disponibles dans la littérature sur l'étude des spectres Raman dans ZrC, étudient l'évolution des spectres en fonction de la stœchiométrie mais pas après irradiation. Parmi les données disponibles dans la littérature on trouve celles de Wipf *et al.* [99] qui concernent deux stœchiométries différentes pour ZrC et différentes polarisations lors des mesures Raman. Les stœchiométries sont ZrC<sub>0,96</sub> et ZrC<sub>0,87</sub>, et ce sont des polycristaux. Pour ZrC<sub>1-x</sub>, Wipf définit deux bandes acoustiques bien séparées vers 200-210 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1</sub>) et 270-280 cm<sup>-1</sup> (A<sub>2</sub>) et deux bandes optiques également discernables à 530-540 cm<sup>-1</sup> (O<sub>1</sub>) et 600 cm<sup>-1</sup> (O<sub>2</sub>). Il mentionne que l'écart



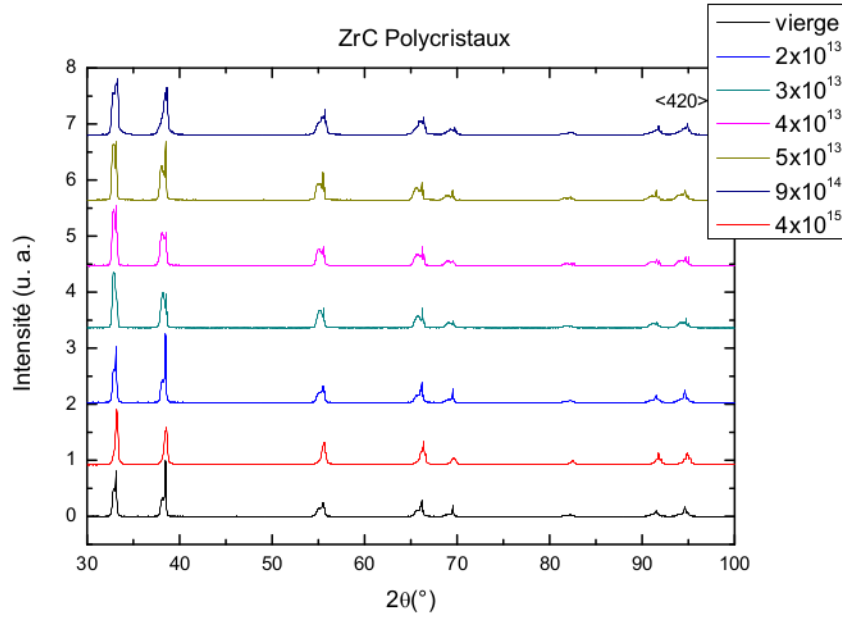


FIGURE 4.35 – Scans  $\theta$ - $2\theta$  sur ZrC polycristallin vierge et irradiés aux ions Au de 1,2 MeV pour des fluences de  $2 \times 10^{13}$  à  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

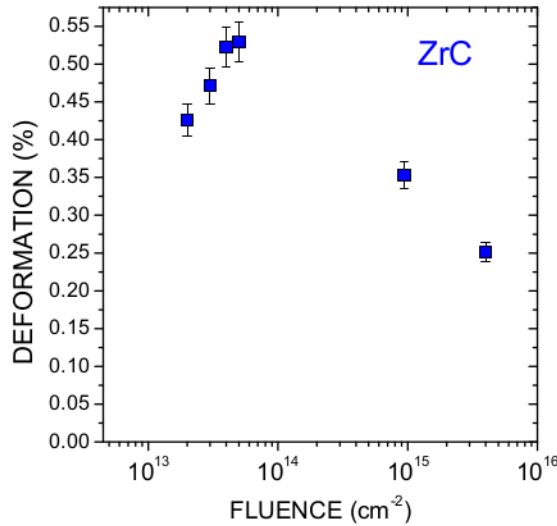


FIGURE 4.36 – Déformation élastique sur ZrC polycristallin vierge et irradiés aux ions Au de 1,2 MeV pour des fluences de  $2 \times 10^{13}$  à  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

entre les phonons de haute fréquence (acoustiques) et de basses fréquences (optiques) est plus large dans ZrC que dans TiC. Cela est dû à la plus grande différence de masse entre atomes métalliques et non-métalliques dans ZrC que dans TiC. Une comparaison avec

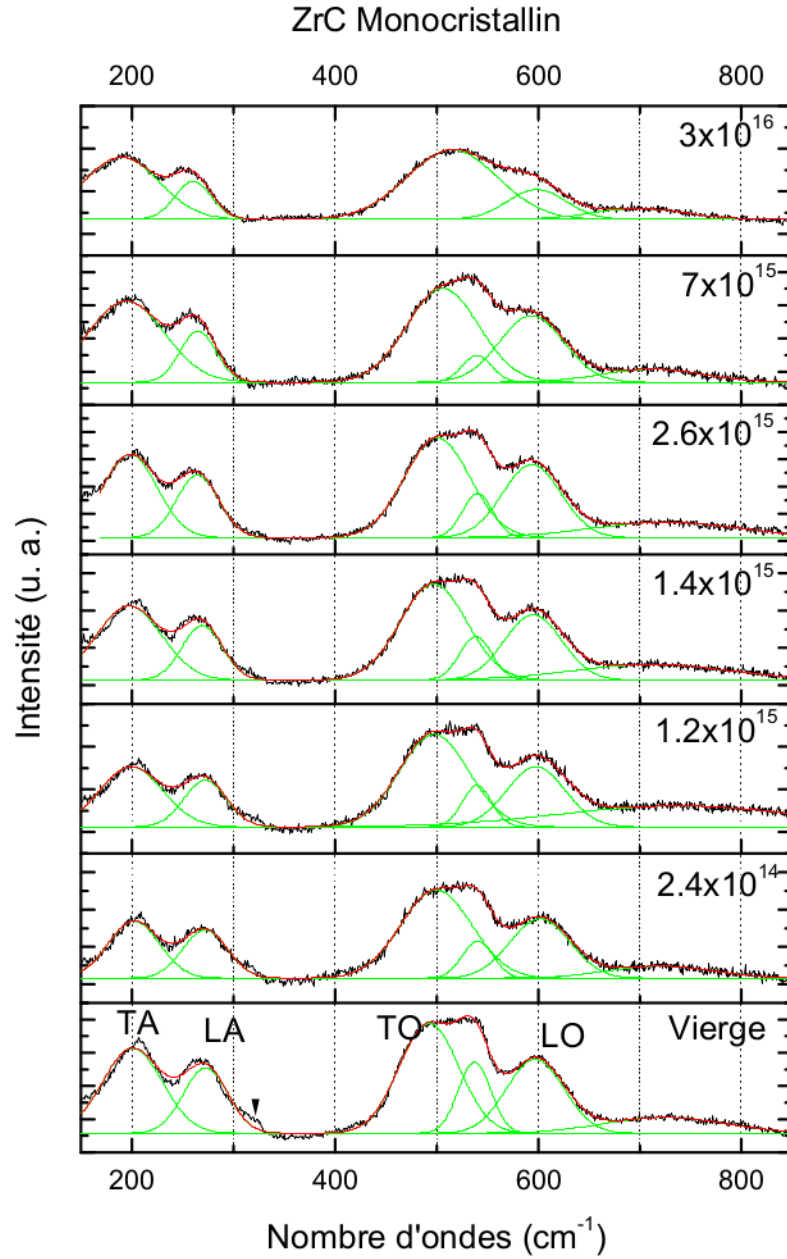


FIGURE 4.37 – Spectres Raman enregistrés sur la plage 150 à 850  $\text{cm}^{-1}$  dans ZrC monocristallin vierge et irradiés avec des ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV à des fluences allant de  $2,4 \times 10^{14}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , les courbes vertes représentent les ajustements obtenus pour chaque contribution, la courbe rouge représente le fit total, simulations réalisées avec OriginPro8.

l'article de Wipf [99] démontre dans notre cas que la stœchiométrie des échantillons monocristallins vierges est proche de  $\text{ZrC}_{0.9}$ . Un épaulement vers  $325 \text{ cm}^{-1}$  apparaît



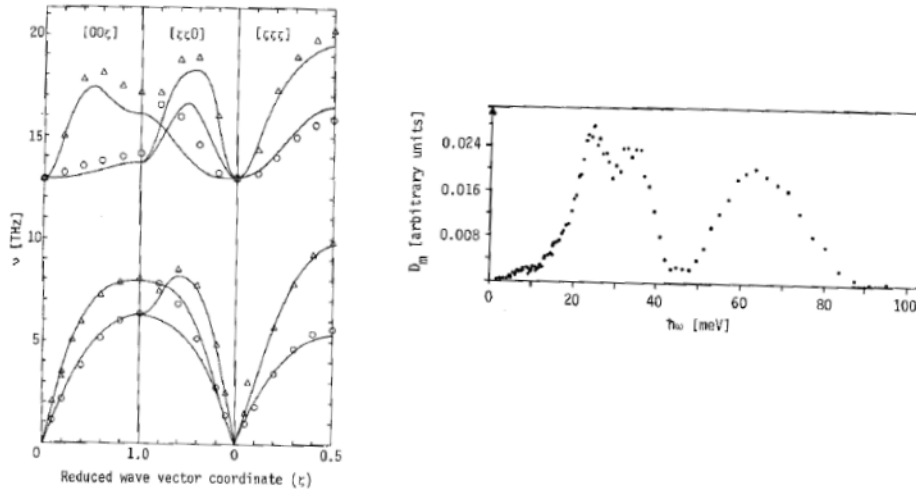


FIGURE 4.38 – Courbe de dispersion des phonons à température ambiante (shell model et 9 paramètres) et densité d'états de phonons pour ZrC à température ambiante.

par rapport au spectre vierge monocristallin (marqué avec une petite flèche noire sur la figure 4.37) ainsi que des pics du second ordre comme (TO+TA) vers  $720 \text{ cm}^{-1}$  et  $820 \text{ cm}^{-1}$  (TO+LA). En revanche les quatre pics principaux s'élargissent et augmentent avec la fluence d'Au, cela est dû à l'accumulation des dommages durant l'irradiation. La figure 4.38 donne une idée de la courbe de dispersion des phonons (DOS) et de la densité d'états de phonons pour ZrC, on peut remarquer la coïncidence entre les deux doublets à basse fréquence et haute fréquence, allure de courbe que l'on retrouve dans les résultats expérimentaux Raman.

On remarque que le décalage des pics (Fig. 4.39) intervient à la fluence de  $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , les quatre pics se décalent vers les basses fréquences par rapport au spectre vierge surtout pour la bande LO. Ce décalage est beaucoup moins marqué que pour TiC et se produit plus tardivement. Ce décalage est probablement dû aux contraintes internes subies par le matériau. ZrC semblerait donc moins contraint que TiC. Le décalage des pics augmente avec la fluence pour ZrC monocristallin comme le montre la figure 4.39.

Les résultats sur ZrC polycristallin sont présentés sur la figure 4.40. Le polycristal de ZrC présente deux bandes Raman acoustiques bien séparées à  $203 \text{ cm}^{-1}$  (TA) et  $276 \text{ cm}^{-1}$  (LA) et deux bandes optiques vers  $525 \text{ cm}^{-1}$  (TO) et  $617 \text{ cm}^{-1}$  (LO). L'intensité et la largeur des pics augmentent avec la fluence d'irradiation jusqu'à  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Contrairement à TiC, les quatre pics principaux restent bien marqués et ne s'écrasent pas même à la plus haute fluence.

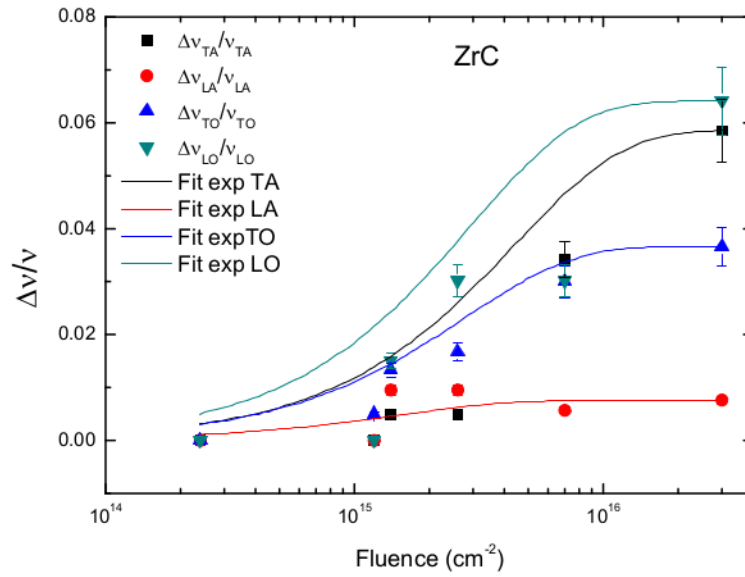


FIGURE 4.39 – Décalage des bandes principales Raman acoustiques et optiques dans ZrC irradiés par rapport au ZrC vierge, en fonction des fluences d'irradiation aux ions Au<sup>+</sup>  $2,4 \times 10^{14}$  à  $3 \times 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>.

Le gap entre les deux bandes optiques se réduit suite à l'élargissement des bandes sous irradiation et on observe alors un comblement de la vallée TO-LO que l'on a mis en évidence sur la figure 5.5. Comme pour les monocristaux de ZrC, nous n'observons pas de décalage significatif des pics dans les polycristaux contrairement à TiC. D'après Wipf [99], la stœchiométrie des polycristaux vierges se rapproche de celle des spectres correspondants à une stœchiométrie ZrC<sub>0,96</sub>. De plus, deux pics proéminents vers 360 et 540 cm<sup>-1</sup> présents sur le spectre vierge (marqués d'une flèche noire sur la figure 4.40) disparaissent dès la première fluence d'irradiation. L'intensité de la bande TA presque invisible sur le spectre vierge augmente aussi dès la première fluence d'irradiation.

L'écart entre les phonons de basses fréquences des bandes acoustiques et les phonons de hautes fréquences des bandes optiques est d'environ 200 cm<sup>-1</sup> (cf. figure 4.42). Au fur et à mesure que l'intensité des bandes optiques (issus de l'élément non-métallique) s'élargit suite aux dommages créés par irradiation et au nombre croissant de lacunes de carbone dans l'échantillon, on observe en parallèle une augmentation de l'intensité des bandes associées à la liaison C-C du carbone : (i) la bande D (désordonnée, mélange sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> du carbone) aux alentours de 1300-1400 cm<sup>-1</sup> ; (ii) la bande G (graphite, sp<sup>2</sup> du carbone) vers 1550-1600 cm<sup>-1</sup>. Sous irradiation, du carbone libre est relâché ce qui

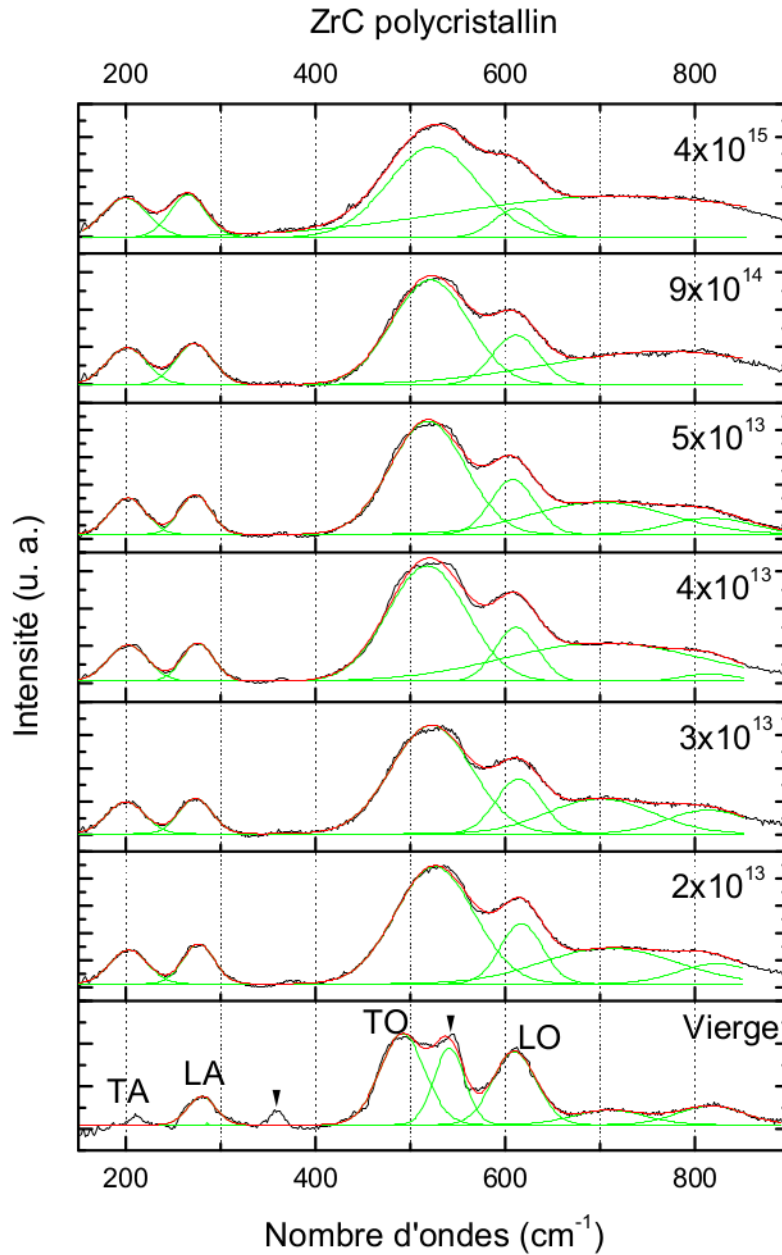


FIGURE 4.40 – Spectres Raman enregistrés sur ZrC polycristallin vierge et irradiés avec des ions Au de 1,2 MeV à des fluences allant de  $2 \times 10^{13}$  à  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , les courbes vertes représentent les fits obtenus pour chaque contribution, la courbe rouge représente le fit total avec OriginPro8.

explique cette augmentation de l'intensité des bandes C-C, mais initialement les échantillons ZrC monocristallins contiennent déjà un peu de carbone (échantillons identifiés comme ZrC + C par MaTecK). On le constate sur le spectre Raman de l'échantillon

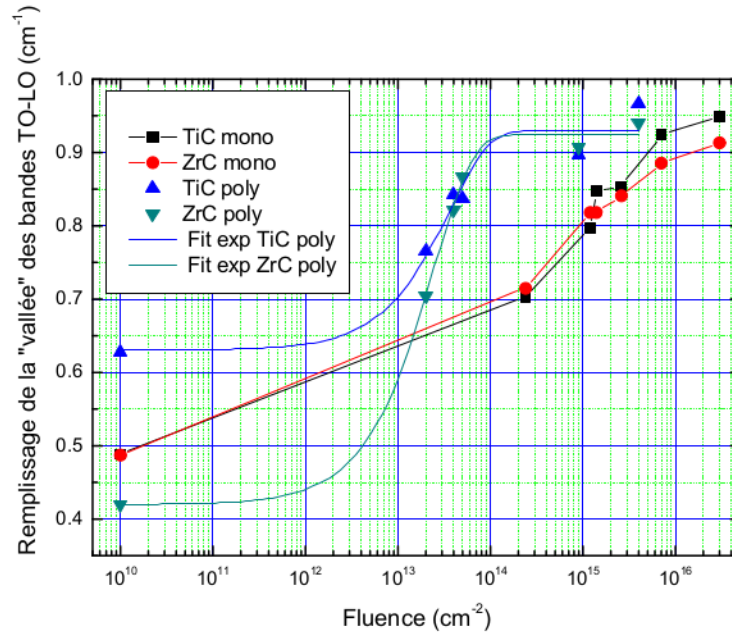


FIGURE 4.41 – Représentation du comblement de la vallée TO-LO pour TiC et ZrC monocristallins et polycristallins irradiés avec des ions Au de 1,2 MeV à des fluences allant de  $2 \times 10^{13}$  à  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  pour les polycristaux et  $2,4 \times 10^{14}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  pour les monocristaux, les courbes servent de guide pour les yeux en ce qui concerne les monocristaux, en revanche un fit exponentiel réalisé avec OriginPro8 a été intégré pour les polycristaux.

vierge. On observe tout de même une augmentation de ces bandes C-C par rapport au spectre vierge avec la fluence d'irradiation. A partir de la fluence  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-1}$  une troisième contribution vers  $1100 \text{ cm}^{-1}$  devient non négligeable comme on peut le voir sur la figure 4.42. D'après la référence [103], cette contribution serait due à la bande associée au carbone appelée  $D_4$ .

De la même manière que pour TiC à partir de l'intensité des bandes associées à la liaison C-C, il est possible d'extraire d'autres informations comme le rapport  $I_D/I_G$  (cf Fig. 4.20). Nous avons utilisé l'aire intégrée de chaque pic pour calculer ce rapport. On remarque que ce rapport évolue et augmente avec la fluence d'irradiation dans ZrC contrairement à Ti. De ce rapport  $I_D/I_G$ , on peut en déduire des tailles de clusters de carbone formés sous irradiation. D'après Costantini [105], on déduit une taille moyenne des amas plans de graphite, noté  $L_a$ . La formule qui nous permet de déterminer approximativement la taille des amas est :  $L_a = 4,4(I_D/I_G)^{-1}$ . La taille des amas est donc inversement proportionnelle au rapport  $I_D/I_G$ . Sur la figure 4.21, on peut constater que la taille des amas dans ZrC varie de 4 nm à 2 nm selon les fluences. En utilisant la largeur

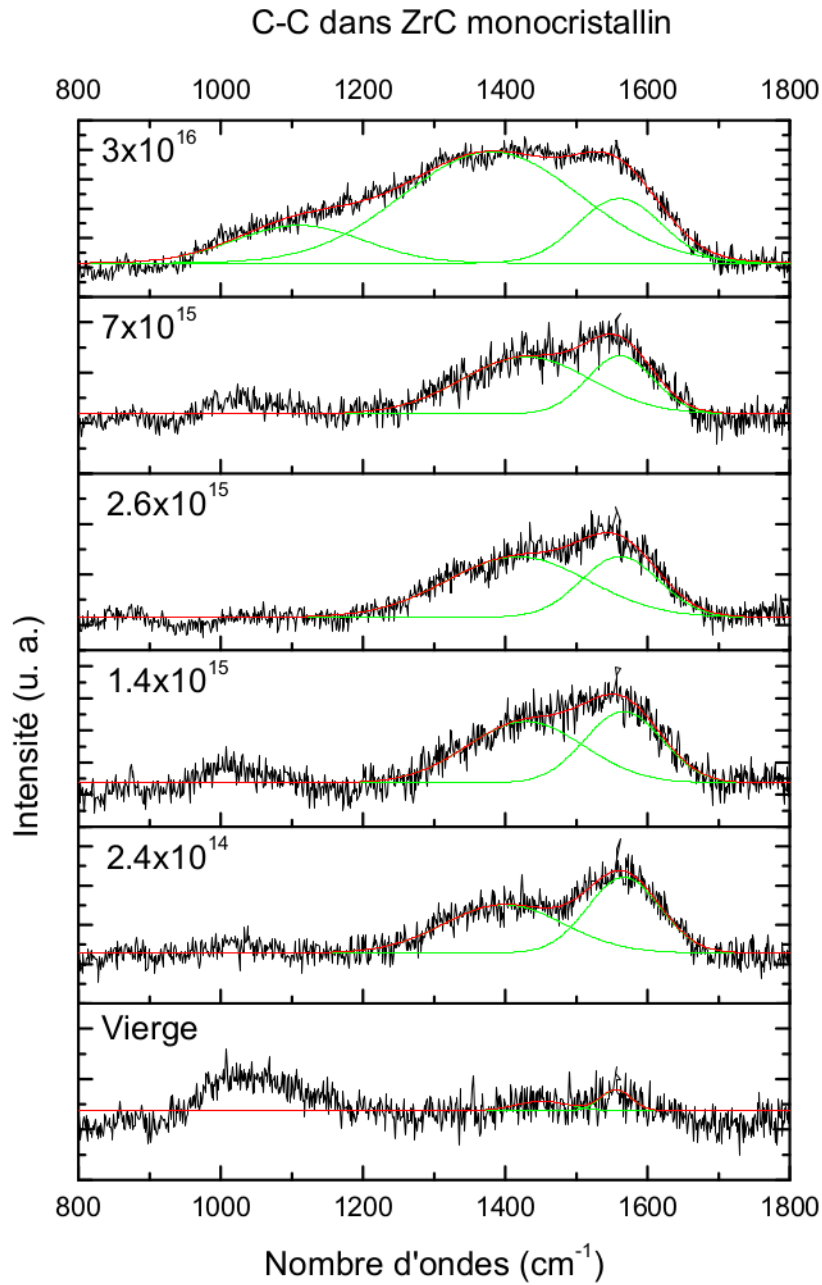


FIGURE 4.42 – Spectres Raman enregistrés sur la plage 800 à  $1800 \text{ cm}^{-1}$  sur ZrC monocristallin vierge et irradiés avec des ions Au de 1,2 MeV à des fluences allant de  $2,4 \times 10^{14}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , les courbes vertes représentent les fits obtenus pour chaque contribution, la courbe rouge représente le fit total avec OriginPro8.

à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum FWHM) de la bande G par la relation :  $FWHM(G) = 14 + 430/L_a$ , avec  $FWHM(G)$  en  $\text{cm}^{-1}$  et  $L_a$  en nm, on trouve pour ZrC

une largeur moyenne pour toutes les fluences de  $\text{FWHM(G)} = 106 \text{ cm}^{-1}$  soit une taille moyenne d'amas de carbone de 4,6 nm. Dans notre cas, les deux approches nous donnent des résultats tout à fait comparables. Shimada [107] s'est intéressé à la formation et la caractérisation du carbone à l'interface ZrC/ZrO<sub>2</sub> par oxydation de ZrC monocristallin, Tamura [108] s'est également intéressé aux phénomènes d'oxydation dans ZrC à haute température. D'après notre analyse des données de Shimada et Tamura sur les oxydes de ZrC, nous n'observons pas la formation de ces oxydes dans cette étude. Le rapport des intensités intégrées des pics LA sur TO (métal/non-métal) est donné sur la figure 4.43, ce rapport représentatif du nombre de lacunes créées par l'irradiation [99], ne fait qu'augmenter avec la fluence d'ions croissante. La courbe rouge représente un fit polynomial général qui donne la tendance pour tous les points expérimentaux.

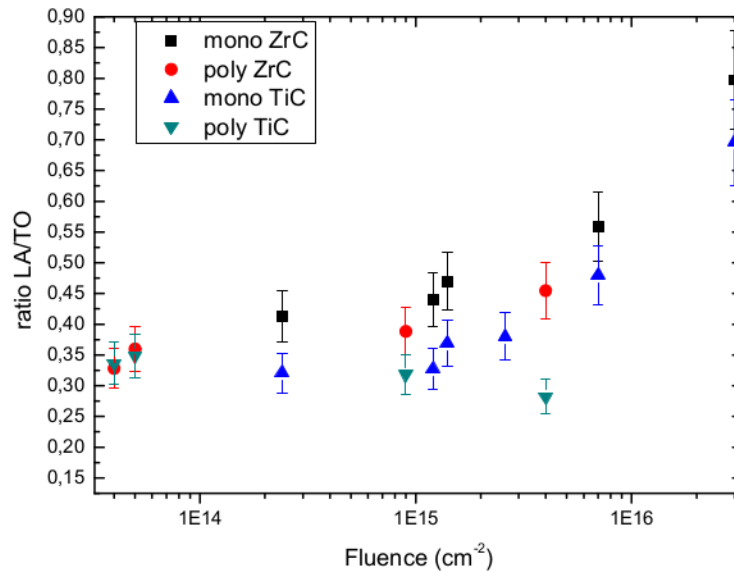


FIGURE 4.43 – Représentation du rapport des intensités intégrées pour TiC et ZrC monocristallins et polycristallins irradiés avec des ions Au<sup>+</sup> de 1,2 MeV à des fluences allant de  $2 \times 10^{13}$  à  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  pour les polycristaux et  $2,4 \times 10^{14}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  pour les monocristaux.

#### 4.1.3.4 Nature des défauts par Microscopie Electronique en Transmission

La nature des défauts créés dans ZrC par l'irradiation aux ions Au<sup>+</sup> de 1,2 MeV et leur distribution en profondeur ont été mises en évidence en observant au MET des lames minces préparées par FIB. Les fluences ont été sélectionnées en fonction des différentes



étapes de la cinétique d'endommagement déterminées au préalable par RBS-C (Fig. 4.32).

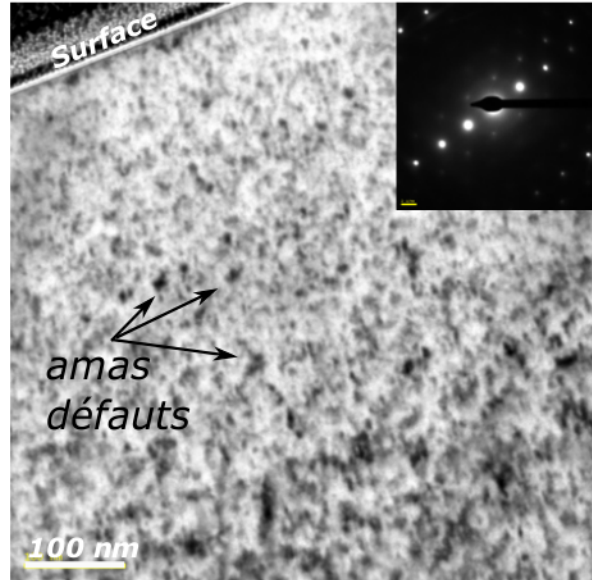


FIGURE 4.44 – Micrographie en champ clair dans le plan  $(\bar{1}10)$  avec  $\vec{g} = [220]$  et  $s > 0$ , d'une lame FIB de ZrC vierge. Le cliché de diffraction en axe de zone montre la structure cubique du matériau cristallin.

Sur l'échantillon vierge (Fig. 4.44), on note quelques petits amas de défauts en profondeur appelés "black dots". Ces derniers peuvent être dus à l'irradiation avec des ions  $\text{Ga}^+$  utilisés pour l'abrasion des échantillons par FIB.

A la fluence  $2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (Fig. 4.45), la faible valeur de  $f_D = 0,09$ , déterminée par RBS-C, est due essentiellement aux petits amas de défauts "black dots", d'une taille de quelques nanomètres dispersés dans la matrice. Il est important de noter qu'à cette même fluence SiC est déjà complètement amorphe et  $f_{D_{max}} = 1$ .

A la fluence  $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (Fig. 4.46), l'épaisseur de la zone endommagée est supérieure à 200 nm, alors que le parcours des ions  $\text{Au}^+$  n'est que de 140 nm. Cette zone comporte des boucles de dislocations enchevêtrées dans ZrC qui décanalisent fortement les particules en RBS-C. Ces boucles sont plus nombreuses en profondeur qu'à la surface de l'échantillon, en accord avec les courbes simulées obtenues à l'aide du code McChasy (maximum du pic de défauts à 210 nm). Le décalage du pic au maximum d'endommagement  $f_{D_{max}}$  s'accroît avec la fluence d'irradiation. Nous n'observons ni cavités ni précipités d'Au. Les défauts d'irradiation sont attribués uniquement aux processus de ralentissement des particules ions Au avec les atomes du cristal et non aux

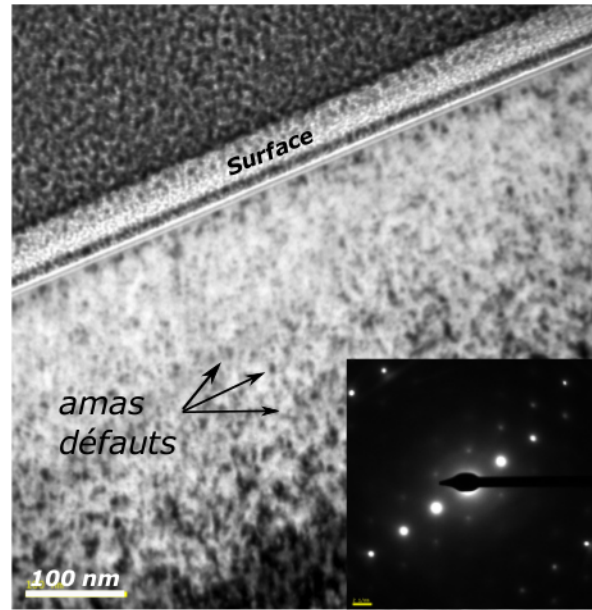


FIGURE 4.45 – Micrographie en champ clair dans le plan  $(\bar{1}10)$  avec  $\vec{g} = [220]$  et  $s > 0$  d'une lame FIB de ZrC irradié aux ions  $\text{Au}^+$  à une fluence de  $2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Le cliché de diffraction en axe de zone semblable à celui de l'échantillon vierge Fig.4.44, montre la conservation de la cristallinité du matériau.

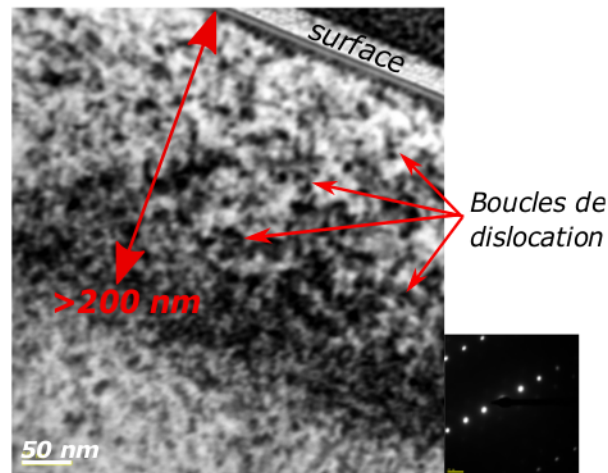


FIGURE 4.46 – Micrographie en champ clair dans le plan  $(\bar{1}10)$  avec  $\vec{g} = [220]$  et  $s > 0$  d'une lame FIB de ZrC irradié aux ions  $\text{Au}^+$  à une fluence de  $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Le cliché de diffraction en axe de zone montre la conservation de la cristallinité du matériau.

effets chimiques dus à l'implantation d'Au dans le matériau. On remarque que malgré la concentration importante de gros défauts engendrés à cette fluence et une structure très désordonnée, le cliché de diffraction reste inchangé, aucune transformation structurale de type amorphisation n'est observée et le matériau est toujours cristallin.



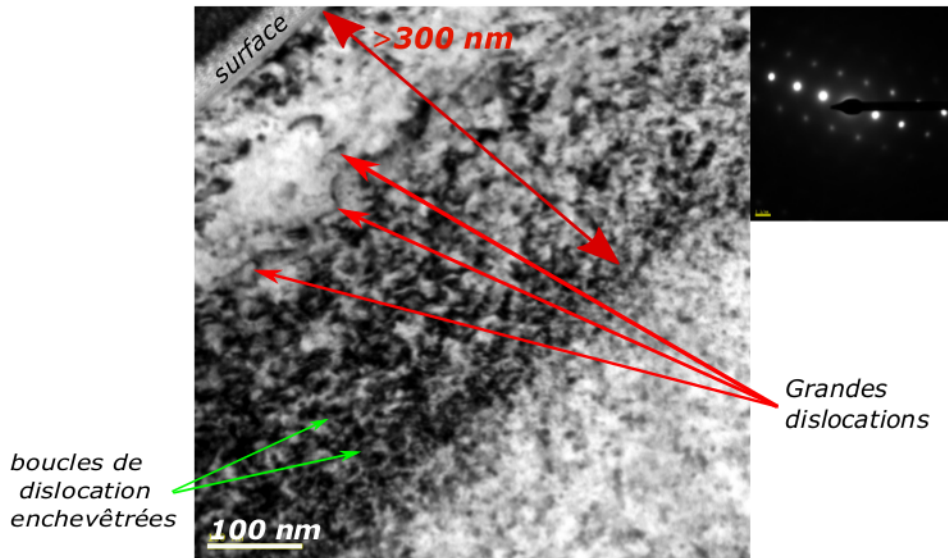


FIGURE 4.47 – Micrographie en champ clair dans le plan  $(\bar{1}10)$  avec  $\vec{g} = [220]$  et  $s > 0$  d'une lame FIB de ZrC irradié aux ions Au à une fluence de  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Le cliché de diffraction en axe de zone montre la conservation de la cristallinité du matériau.

A la fluence  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  (Fig. 4.47), l'épaisseur de la zone endommagée atteint 340 nm. On observe une accumulation de boucles de dislocation. Ces boucles forment un réseau dense de dislocations enchevêtrées, aucun précipité d'Au n'est observé et ZrC reste cristallin comme le prouve le cliché de diffraction. On notera que la zone proche de la surface est relativement appauvrie en défauts, on y observe cependant quelques dislocations assez grandes. Beaucoup de petites boucles de dislocation sont formées en profondeur. On soulignera aussi l'excellente corrélation entre l'évolution de la zone endommagée visible en MET et la figure 4.31 où l'on observe que le maximum de  $f_D$  se décale vers les zones plus profondes avec l'augmentation de la fluence d'irradiation. Les grandes dislocations observées sont certainement dues à un endommagement qui sature à une valeur  $f_{Dmax} = 0,6$ . On remarque en effet que la valeur de  $f_{Dmax}$  reste à peu près constante dans la gamme de fluence  $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (pas de cliché MET disponible pour cette fluence)-  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , en parfaite corrélation avec TiC.

#### 4.1.3.5 Réponse mécanique de ZrC

Nous avons utilisé la nanoindentation Berkovitch pour étudier les caractéristiques mécaniques des monocristaux et polycristaux de ZrC. Les fluences étudiées pour les monocristaux sont  $1,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  et  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et une mesure a été faite sur un

crystal vierge. A titre de comparaison, les fluences étudiées pour les polycristaux vont de  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  à  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . La charge appliquée varie de 5 mN à 500 mN pour atteindre des profondeurs de pénétration imposées de 50 à 1000 nm. Les mesures ont été obtenues pour un indenteur perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Les résultats sont reportés sur la figure 4.48.

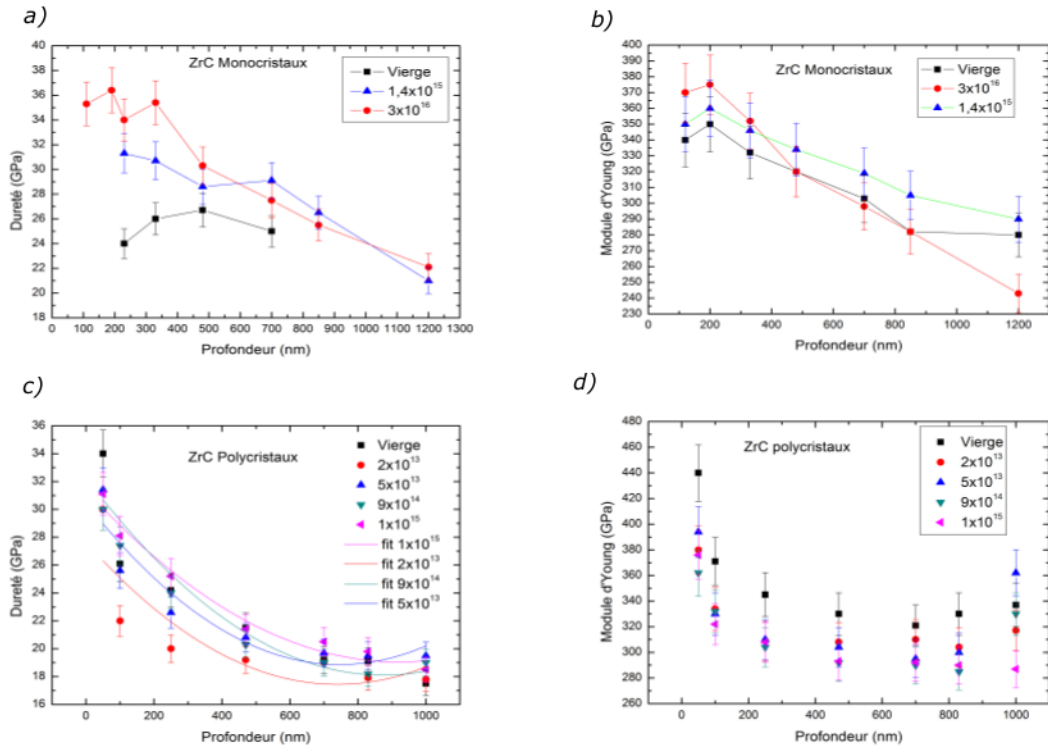


FIGURE 4.48 – Récapitulatif des résultats obtenus en nanoindentation a) Dureté de ZrC monocristallin, b) Module réduit de ZrC monocristallin, c) Dureté de ZrC polycristallin, d) Module d'Young de ZrC polycristallin. Les fluences étudiées pour les monocristaux vont de  $1,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et une mesure sur le vierge. Les fluences étudiées pour les polycristaux vont de  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  à  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  et une mesure sur le vierge. Voir figure 4.28 pour TiC.

Les résultats sur les polycristaux sont difficiles à interpréter car la porosité est grande sur ces échantillons. En revanche pour les monocristaux, le module d'Young de ZrC est compris entre 240 et 380 MPa. On observe une augmentation de la dureté avec la fluence d'irradiation (maximum 36 MPa) par rapport à l'échantillon vierge (24 MPa). L'irradiation a donc induit un accroissement de la dureté de 50% pour l'échantillon le plus irradié. L'irradiation entraîne également un durcissement de la couche irradiée, avec une fragilisation de cette couche par la formation de fractures (images non montrées ici).

## 4.2 Irradiations aux hautes énergies de TiC et ZrC

### 4.2.1 $\text{Pb}^{53+}$ de 900 MeV

Les monocristaux de SiC, TiC et ZrC ont été irradiés avec des ions lourds de haute énergie (cf. Tableau 3.2). Dans cette section, nous détaillerons les résultats obtenus avec des ions  $\text{Pb}^{53+}$  de 900 MeV (fluence maximum de  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ).

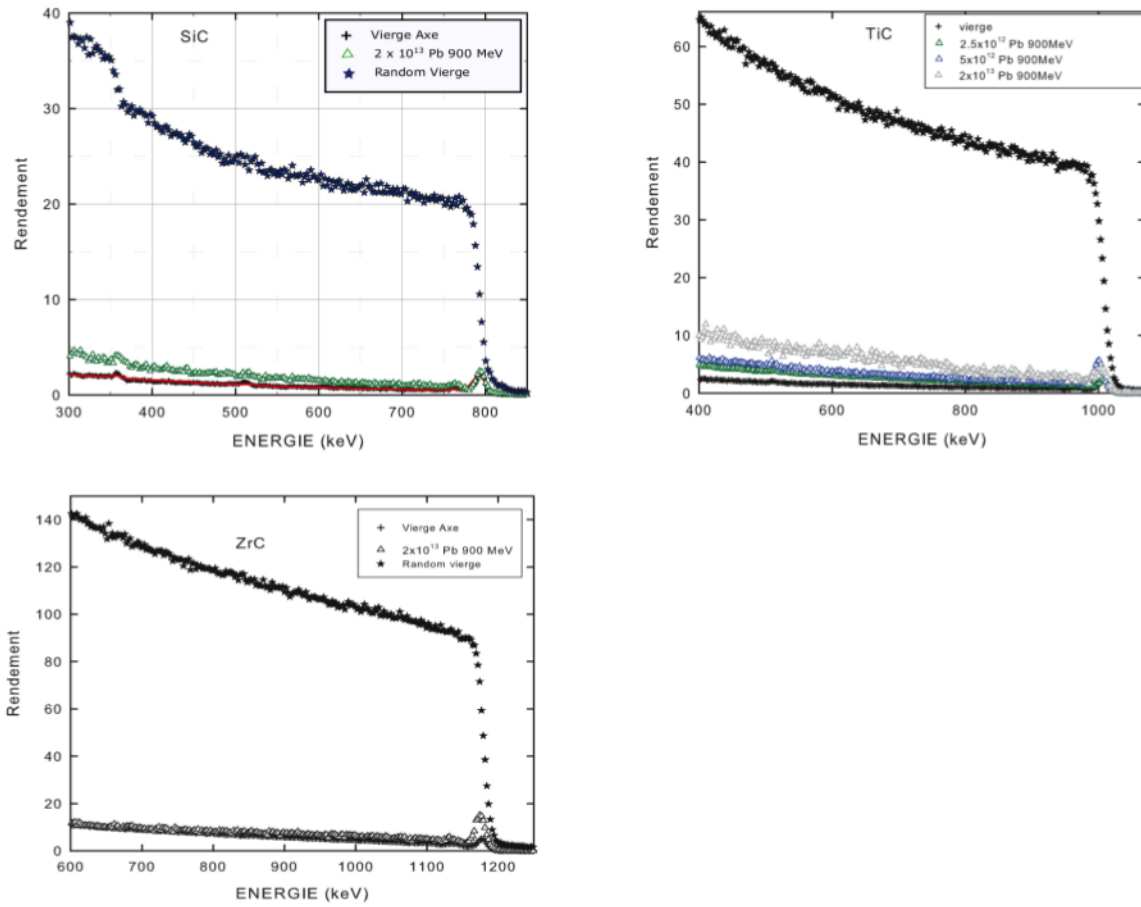


FIGURE 4.49 – Spectres RBS-C enregistrés sur SiC, TiC et ZrC. Pour chaque carbure, est présenté le spectre vierge en position RBS aléatoire (random), le spectre vierge en RBS-C dans l'axe du cristal et le spectre des carbures irradiés aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  à une fluence de  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  au Ganil.

Les spectres RBS ont été obtenus dans les mêmes conditions que ceux obtenus précédemment à basse énergie : ions  $\text{He}^+$  de 1,4 MeV et angle de détection de  $165^\circ$ . La figure 4.49 présente les spectres RBS-C obtenus pour les monocristaux de SiC, TiC et ZrC vierges et irradiés avec des ions  $\text{Pb}^{53+}$  à différentes fluences. Le faisceau incident  $\text{He}^+$  de 1,4 MeV orienté selon la direction cristallographique  $\langle 100 \rangle$  pour TiC et ZrC et  $\langle 0001 \rangle$

pour SiC. Les spectres enregistrés en position aléatoire présentent un plateau à haute énergie correspondant aux particules rétrodiffusées par le sous-réseau de l'élément le plus lourd de la matrice. Le plateau à plus basse énergie (350 keV), visible uniquement pour SiC, représente le sous-réseau C. Les spectres vierges enregistrés dans la direction cristallographique de chaque carbure présentent également un plateau avec un rendement normalisé de rétrodiffusion nettement inférieur et un pic de surface issu des premiers atomes rencontrés par le faisceau incident. Les spectres enregistrés dans la direction de l'axe cristallographique sur les carbures irradiés présentent un rendement faible pour SiC et quasi négligeable pour ZrC. Pour TiC on remarque une faible augmentation de l'endommagement en fonction de la fluence d'irradiation de  $2,5 \times 10^{12}$  à  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Globalement, on peut conclure que l'effet des pertes d'énergie électronique dans ces trois carbures est négligeable pour ZrC et très faible pour SiC et TiC. Cette conclusion sur les effets électroniques avait déjà été démontrée pour SiC dans plusieurs articles [109,110]. De plus, d'après les simulations SRIM (Fig. 3.11), le pouvoir d'arrêt total comporte une petite perte d'énergie attribuée aux chocs nucléaires en fin de parcours, qui peut être aussi à l'origine d'un très faible endommagement visible sur ces spectres.

#### 4.2.2 $\text{Xe}^{23+}$ de 91 MeV

Les monocristaux de SiC, TiC et ZrC ont également été irradiés avec des ions  $\text{Xe}^{23+}$  de 91 MeV (fluence maximum :  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ).

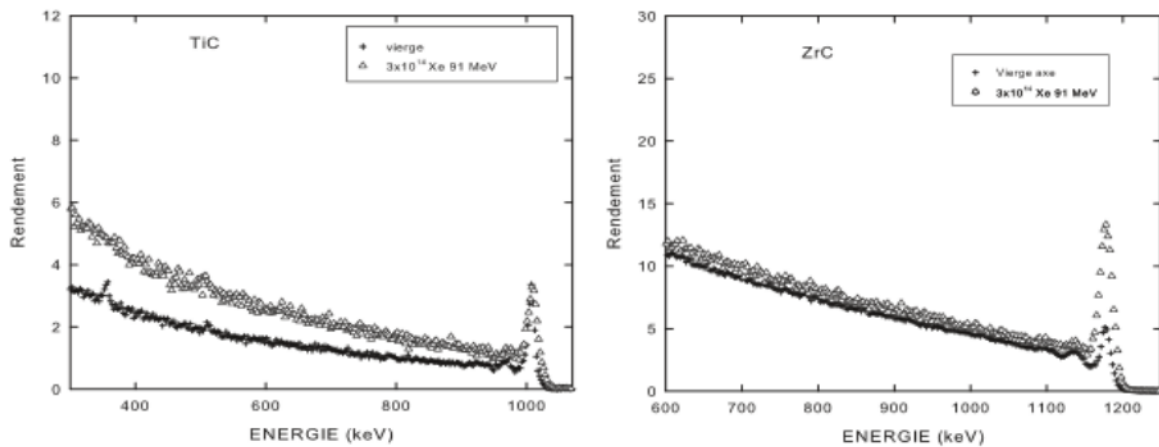


FIGURE 4.50 – Spectres RBS-C enregistrés sur TiC et ZrC. Pour chaque carbure, est présenté le spectre vierge en RBS-C dans l'axe du cristal et le spectre des carbures irradiés aux ions  $\text{Xe}^{23+}$  à une fluence de  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  au Ganil.

Les spectres RBS ont été enregistrés dans les mêmes conditions que les spectres obtenus précédemment : ions  $\text{He}^+$  de 1,4 MeV et angle de détection de  $165^\circ$ . La figure 4.50 présente les spectres RBS-C obtenus pour les monocristaux de TiC et ZrC vierges et irradiés avec des ions  $\text{Xe}^{23+}$  à la fluence de  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Les spectres vierges enregistrés dans la direction cristallographique de chaque carbure présentent également un fond avec un rendement normalisé de rétrodiffusion nettement inférieur à celui que l'on atteindrait en position random (non représentés ici). On distingue le pic de surface issu des premiers atomes rencontrés par le faisceau incident. Les spectres enregistrés dans la direction de l'axe cristallographique sur les carbures irradiés présentent un rendement faible pour TiC et quasi négligeable pour ZrC. On peut conclure que l'effet des pertes d'énergie électronique dans ces carbures est négligeable pour ZrC et très faible pour TiC. Comme il a été noté précédemment la contribution des pertes d'énergie attribuée aux chocs nucléaires en fin de parcours peut être à l'origine du très faible endommagement visible sur ces spectres.

### 4.2.3 Effets de synergie

Un point non approfondi dans cette étude est l'existence d'un éventuel effet de synergie entre les pertes d'énergie nucléaire et électronique qui pourrait induire une guérison par excitation électronique des défauts créés par chocs balistiques [86, 87, 109, 111–113]. Des irradiations aux ions  $\text{Xe}^{23+}$  de haute énergie 91,6 MeV à la fluence  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  ont été réalisées sur des cristaux de TiC et ZrC préalablement irradiés aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV à la fluence  $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Un petit effet de guérison appelé SHIBIEC (Swift Heavy Ion Beam Induced Epitaxial Crystallization) a été observé dans TiC et ZrC comme on peut le voir sur la figure 4.51. Néanmoins, cet effet est très inférieur à ce qui a été observé récemment dans SiC [86, 87, 111–113] (voir Fig.4.51). De plus la contribution des pertes d'énergie nucléaire par rapport aux pertes d'énergie électronique est non négligeable puisque le rapport  $S_e/S_n$  est égal à 5,45 pour TiC et 4,25 pour ZrC.

Des irradiations aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  de haute énergie 900 MeV ont été réalisées sur des cristaux de TiC et ZrC préalablement irradiés aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV. Aucun effet de guérison n'a été observé ni dans TiC ni dans ZrC comme on peut le voir sur la figure 4.52, malgré le fait qu'avec des ions  $\text{Pb}^{53+}$  les pertes d'énergie électronique sont largement prépondérantes par rapport aux pertes d'énergie nucléaire (le rapport  $S_e/S_n$  étant égal à 509 pour TiC et 440 pour ZrC, soit 100 fois plus important qu'avec des ions  $\text{Xe}^{23+}$  de 91,6 MeV). Les irradiations aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  prouvent que l'effet électronique



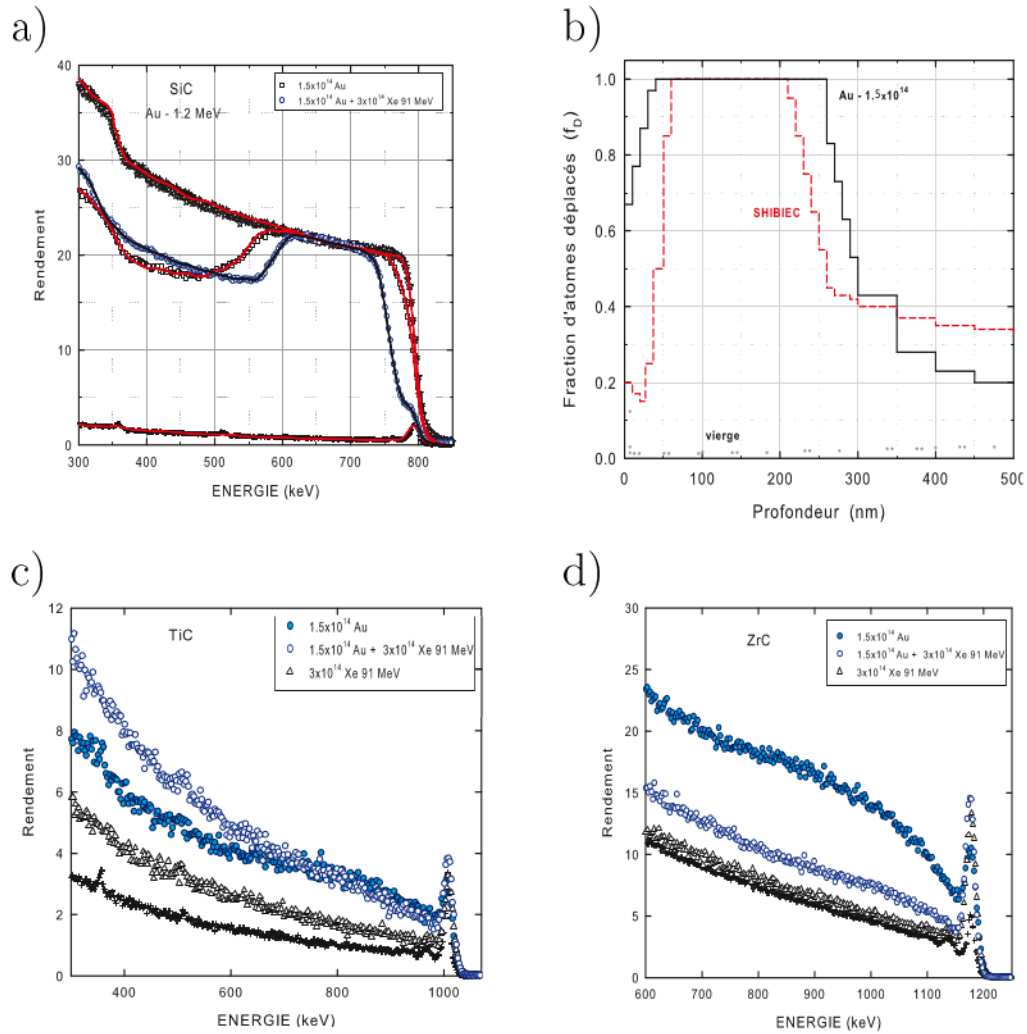


FIGURE 4.51 – a) Spectres RBS-C enregistrés sur SiC irradié aux ions Au $^{+}$  de 1,2 MeV à la fluence  $1,5 \times 10^{14}$  cm $^{-2}$  puis irradié aux ions Xe $^{23+}$  de 91 MeV. b) Simulation des spectres RBS-C de SiC à l'aide du code McChasy. c) Points bleus : spectres RBS-C enregistrés de TiC irradié aux ions Au $^{+}$  de 1,2 MeV à la fluence  $1,5 \times 10^{14}$  cm $^{-2}$  puis irradié aux ions Xe $^{23+}$  de 91 MeV, points noirs : spectre vierge et irradié aux ions Xe $^{23+}$  de 91 MeV uniquement. d) Points bleus : Spectres RBS-C enregistrés de ZrC irradié aux ions Au $^{+}$  de 1,2 MeV à la fluence  $1,5 \times 10^{14}$  cm $^{-2}$  puis irradié aux ions Xe $^{23+}$  de 91 MeV, points noirs : spectre vierge et irradié aux ions Xe $^{23+}$  de 91 MeV uniquement.

dans ce type de céramique est parfaitement négligeable ainsi que l'effet de guérison lors d'irradiations séquentielles. Il serait intéressant de réaliser des irradiations simultanées afin de confirmer ce résultat.

Dans SiC, l'effet de guérison électronique est démontré sur la figure 4.53 où on a représenté une irradiation séquentielle tout d'abord avec des ions Au $^{+}$  de 1,2 MeV à la fluence de  $3,3 \times 10^{15}$  cm $^{-2}$  puis avec des ions Pb $^{53+}$  de 900 MeV à la fluence de  $2 \times 10^{13}$  cm $^{-2}$ . Contrairement aux deux autres carbures TiC et ZrC on note dans SiC un effet

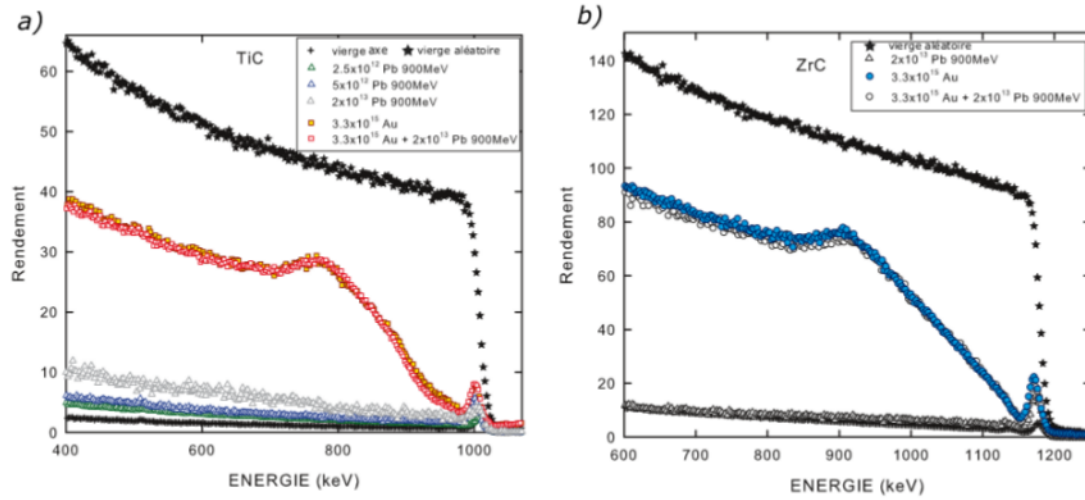


FIGURE 4.52 – a) Spectres RBS-C enregistrés sur TiC irradié aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  de 900 MeV aux fluences  $2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (triangles verts),  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (triangles bleus),  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (triangles gris), irradié aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV à la fluence  $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  puis irradié aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  de 900 MeV à la fluence  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (carrés rouges vides). b) Spectres RBS-C enregistrés sur ZrC irradié aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  de 900 MeV à la fluence de  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (triangles blancs) puis irradiation séquentielle (ronds blancs) avec des ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV à la fluence  $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  puis irradié aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  de 900 MeV à la fluence  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , à titre de comparaison l'irradiation avec des ions  $\text{Au}^+$  seul à la même fluence de  $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  est représentée par des ronds bleus.

des pertes d'énergie électronique qui "guérissent" les défauts créés lors de la première irradiation aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV en induisant une nette diminution de l'épaisseur de la région amorphisée.

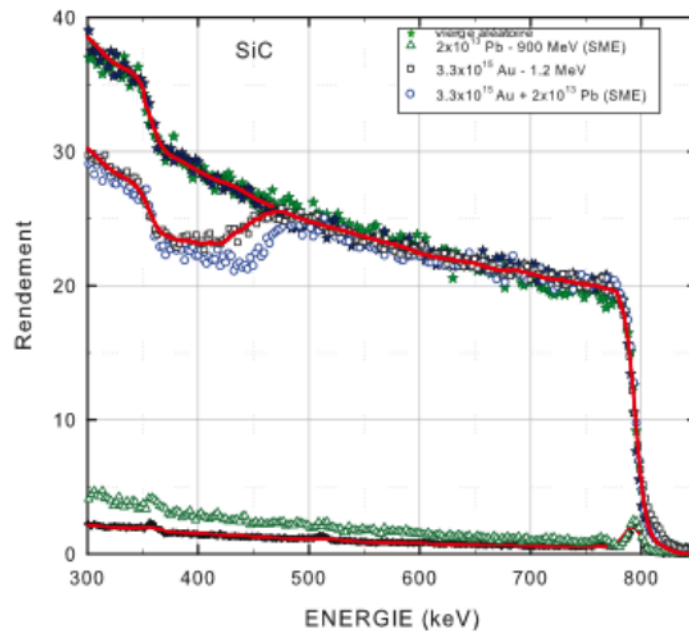


FIGURE 4.53 – Spectres RBS-C enregistrés sur SiC irradiés aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  de 900 MeV à une fluence de  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (triangles verts), irradiés aux ions Au à la fluence  $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (carrés noirs) à titre de comparaison pour mettre en évidence l'effet de SHIBIEC avec l'irradiation séquentielle aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  et  $\text{Au}^+$  (ronds bleus).





# Chapitre 5

## Discussion générale

### 5.1 Comparaison des trois carbures monocristallins TiC, ZrC versus SiC

La plupart des modèles qui ont été développés afin d'expliquer les phénomènes physiques observés dans les matériaux irradiés décrivent une accumulation des défauts en une seule étape pendant toute l'irradiation. De plus dans ces modèles, on considère que les processus d'endommagement se produisent à une échelle microscopique (de la taille d'une cascade de collisions), négligeant ainsi une possible dépendance des propriétés macroscopiques du matériau sur la création des défauts. Un modèle plus récent proposé par Jagielski *et al.* [48] (MSDA décrit dans le chapitre 1) pour reproduire l'accumulation des défauts dans des matériaux irradiés a été utilisé dans cette étude. La principale différence de ce modèle par rapport aux anciennes descriptions réside dans le fait que la création de défauts résulte d'une série de réorganisations atomiques, marquées par des étapes, déclenchées par des sollicitations d'ordre microscopique mais aussi d'ordre macroscopique.

La figure 5.1 compare les trois cinétiques d'endommagement obtenues par RBS-C dans des monocristaux de SiC, TiC et ZrC irradiés avec des ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV induisant essentiellement un endommagement par collisions nucléaires. Cette figure présente la variation de  $f_{Dmax}$  en fonction de la fluence d'ions, qui peut être interprétée avec le modèle MSDA. Les ajustements des données expérimentales ont été obtenus avec l'équation 1.27 dans laquelle  $\eta = f_{Dmax}$  et  $m = 2$ . La qualité de ces ajustements est très satisfaisante. Sur la figure 5.1, on constate que SiC présente peu de points expérimentaux à basse fluence mais d'autres expériences effectuées antérieurement contiennent beaucoup

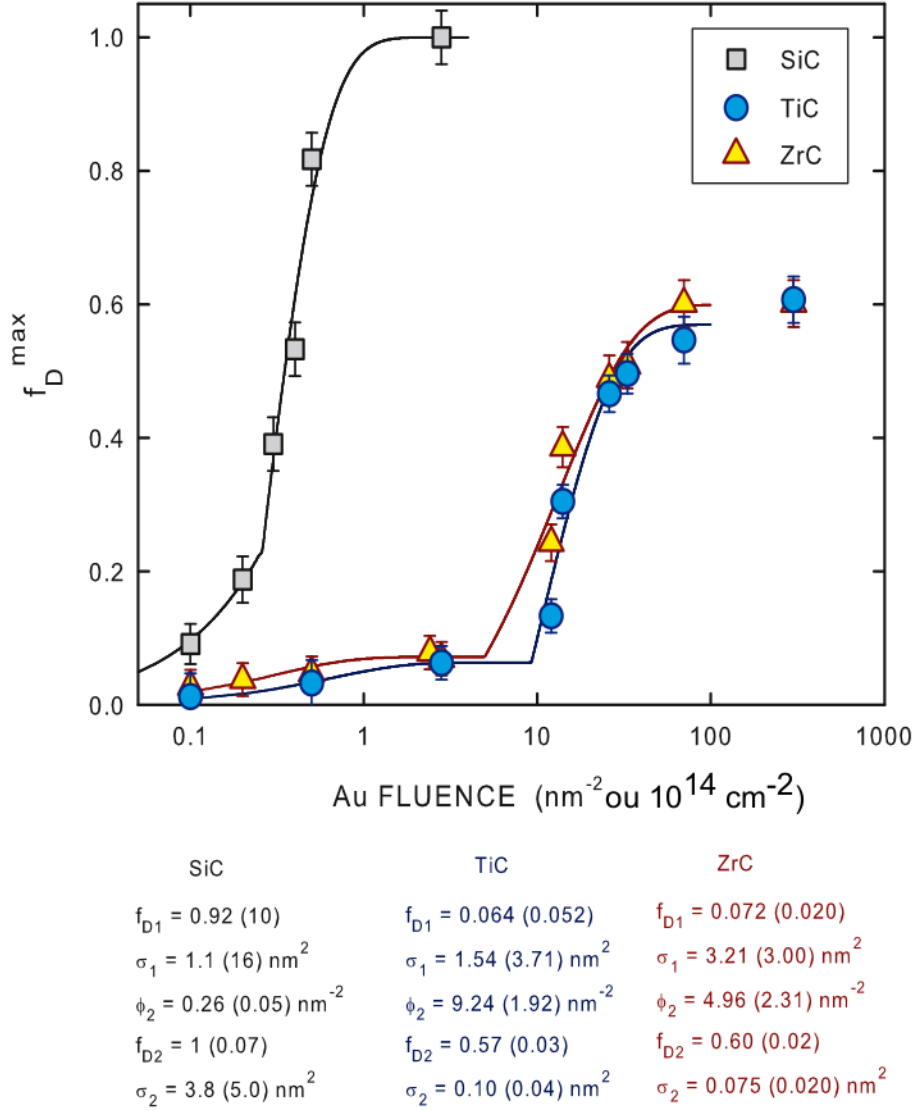


FIGURE 5.1 – Comparaison des cinétiques d'endommagement en fonction de la fluence (en  $\text{nm}^{-2}$  équivalent à  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) pour les trois carbures SiC (carrés gris), TiC (points bleus) et ZrC (triangles jaunes) irradiés aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV. Les lignes pleines représentent les simulations obtenues à l'aide du code MSDA [51]. Les différents paramètres du modèle comme la section efficace de création de défauts  $\sigma$  ainsi que les valeurs de  $f_{Dmax}$  apparaissent au-dessous la figure. Figure déduite des données reportées en figures 4.1, 4.8 et 4.30.

plus de données pour la première étape (voir notamment les articles de Debelle [43,114]). Cette première étape à très bas taux de désordre  $f_{D1}^{\text{sat}} < 0,1$  est accompagnée par une augmentation très importante de la déformation élastique comme on peut le constater sur la figure 5.2. La seconde étape pour SiC débute vers  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  au moment où la déformation élastique est maximale ( $\epsilon_{max} \sim 1,25\%$ ), avant d'atteindre le plateau

d'amorphisation où  $f_{Dmax}=1$  à la fluence  $1,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  et où la déformation élastique se relaxe. On constate qu'à la valeur à laquelle SiC est déjà complètement amorphe, les deux autres carbures présentent un plateau lors de la première étape où la valeur de  $f_{D1}^{sat}$  est très faible ( $< 0,1$ ). Cette étape s'étend jusqu'à la fluence  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , pendant laquelle la déformation élastique augmente progressivement pour atteindre une valeur maximum de 0,5%. La deuxième étape (de  $1 \times 10^{15}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) présente une nette augmentation du désordre jusqu'à  $f_{D2}^{sat} \sim 0,6$  celle-ci étant accompagnée d'une diminution significative de la déformation élastique  $\varepsilon_{max} \sim 0,17\%$ . Au-dessus de la fluence de  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , l'endommagement sature à une valeur  $f_{Dmax}=0,6$ .

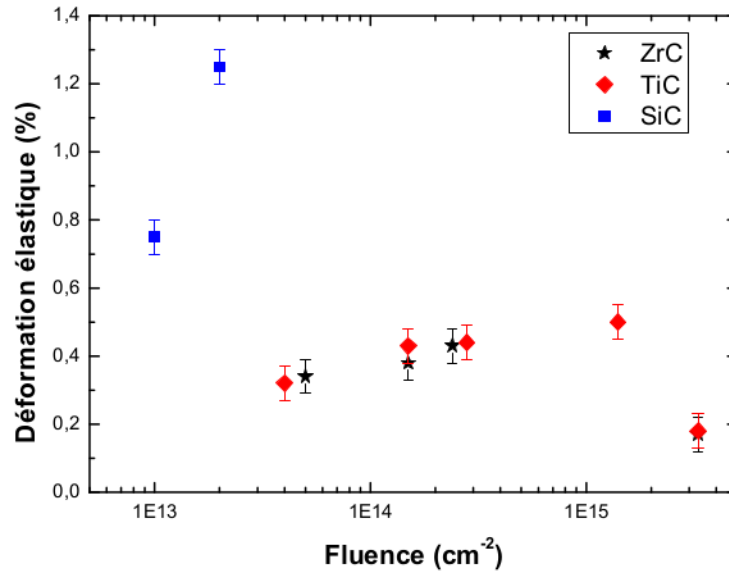


FIGURE 5.2 – Comparaison des déformations élastiques pour SiC, TiC et ZrC monocristallins déduites des diffractogrammes DRX reportés en figures 4.13 et 4.34.

La fluence  $\Phi_2$  représente la fluence de transition entre l'étape 1 et l'étape 2. Cette valeur donne une information sur la résistance de ces matériaux sous irradiation aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV. Les simulations MSDA donnent l'ordre suivant pour les valeurs de  $\Phi_2$  :  $\Phi_{SiC} = 0,26 < \Phi_{ZrC} = 4,96 < \Phi_{TiC} = 9,24$ . On peut conclure que SiC est beaucoup moins résistant que TiC et ZrC sous irradiation. De plus, SiC s'amorphise ( $f_{Dmax}=1$ ) contrairement aux deux autres carbures qui voient leur taux d'endommagement saturer à une valeur  $f_{Dmax}=0,6$ . On note que l'ajustement obtenu pour SiC avec le modèle MSDA donne des valeurs de  $f_D$  pour la première étape ( $f_{D1}$ ) et une section efficace de création de défauts  $\sigma_1$  non significatives car extraites à partir d'un nombre insuffisant

de points expérimentaux et d'incertitudes élevées (données entre parenthèses dans la figure 5.1). En revanche, les valeurs de  $\Phi_2$  et de  $f_{D2}$  sont plus précises. On notera que les deux représentations phénoménologiques (MSDA et DI/DS) donnent de bons résultats et sont en bon accord entre elles, on peut constater sur la figure 4.5 page 112.

En conclusion, Les trois carbures présentent une cinétique d'endommagement en deux étapes. SiC s'amorphise très vite ( $f_{Dmax} = 1$  à une fluence de  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) là où les deux autres carbures présentent des taux d'endommagement très faibles ( $f_{Dmax} < 0,1$ ) et atteignent leur valeur maximale d'endommagement  $f_{Dmax}=0,6$  à la fluence de  $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . La déformation élastique augmente lors de la première étape d'endommagement dû à l'accumulation de défauts ponctuels de type lacune-interstitiel, pour ensuite se relaxer lorsque la deuxième étape de la cinétique d'endommagement est atteinte. Celle-ci peut être due à la formation de défauts plus étendus permettant une relaxation du cristal comme la formation de dislocations (dans TiC et ZrC) ou dû à une amorphisation (dans SiC). Cette hypothèse est confirmée par les clichés MET. Il est important de noter que SiC se déforme beaucoup plus (1,25%) que TiC et ZrC (<0,5%). Cette différence majeure s'explique par le fait que SiC s'amorphise très rapidement, la structure originelle étant alors complètement désorganisée. Pour TiC et ZrC, nous n'atteignons pas cet état amorphe, du moins dans la gamme de fluences explorée dans ce travail jusqu'à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . La structure cristalline de TiC et ZrC est donc conservée. Ce résultat est démontré à l'aide des clichés de diffraction électronique. Ce résultat est également démontré par la spectroscopie Raman qui montre que les pics cristallins issus de SiC sont conservés tant que la valeur de  $1,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  n'est pas atteinte. Au-dessus de cette fluence, les pics cristallins SiC disparaissent et d'autres "bosses" dues (figure 4.7) aux liaisons Si-Si et C-C apparaissent, signature caractéristique d'un état amorphe (figure 3.28). Si l'on compare les spectres Raman obtenus pour TiC et ZrC (figures 4.17 et 4.37), on remarque que les quatre pics principaux sont conservés même à la plus haute fluence de  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . La structure globale de TiC et de ZrC reste cristalline malgré le nombre de lacunes de carbone créées, accompagnées par un relâchement de carbone libre, d'où la formation des raies C-C observées sur les spectres Raman et qui s'intensifient quand la fluence d'irradiation augmente.

### Comparaison monocristal-polycristal pour TiC et ZrC

Les seules expériences comparables entre les monocristaux et les polycristaux sont celles obtenues en DRX et spectroscopie Raman. La figure 5.3 montre que la déformation élastique des polycristaux (taille des grains de 5 à 10  $\mu\text{m}$ ) est beaucoup plus importante

que pour les monocristaux et que le maximum de la déformation est atteint pour une fluence inférieure à celle des monocristaux. On assiste dans les deux types d'échantillon monocristal et polycristal à une augmentation de la déformation élastique puis une relaxation, la fluence de transition se situe vers  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  pour les polycristaux et vers  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  pour les monocristaux.

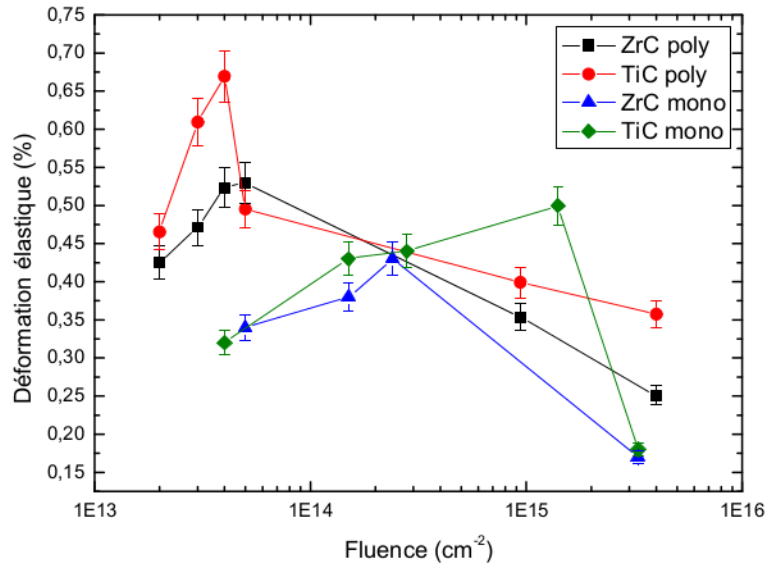


FIGURE 5.3 – Comparaison des déformations élastiques de TiC polycristallin (cercles rouges) et ZrC polycristallin (carrés noirs) irradiés aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV pour des fluences allant de  $1 \times 10^{13}$  à  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , et TiC monocristallin (losanges verts) et ZrC monocristallin (triangles bleus) irradiés aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV aux fluences allant de  $1 \times 10^{13}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

Le tenseur des déformations est un tenseur symétrique d'ordre 2 servant à décrire l'état de déformation local résultant de contraintes internes. L'état de déformation d'un solide est décrit par un champ tensoriel, c'est-à-dire que le tenseur des déformations est défini en tout point du solide. On parle de ce fait de champ de déformation. Dans le cadre de l'élasticité linéaire, le tenseur des déformations est relié au tenseur des contraintes par la loi de Hooke généralisée. Cette loi mentionne que si l'on s'intéresse à un petit élément de matière subissant de petites déformations, alors sa loi de déformation est linéaire et réversible quelle que soit la sollicitation. On peut donc généraliser la loi de Hooke en l'exprimant sous une forme matricielle. On définit la contrainte et la déformation localement par deux tenseurs  $3 \times 3$ , le tenseur des contraintes  $[\sigma_{ij}]$  et le tenseur des déformations  $[\varepsilon_{ij}]$ . Le champ de déformations observé pour les monocristaux est

perpendiculaire à la surface des matériaux et celui observé pour les polycristaux est différent puisque les acquisitions ont été effectuées en incidence rasante dans ce dernier cas. Pour cette raison, il était impossible de présenter les résultats sur la même figure. L'endommagement créé lors de l'irradiation dans les différents grains des polycristaux génère une déformation plus importante, due probablement à la présence des joints de grain.

En spectroscopie Raman, nous avons effectué le rapport des aires des bandes LA/TO en fonction de la fluence d'irradiation. Ce rapport augmente avec le nombre de lacunes créées dans le matériau [99]. La figure 5.4 démontre que ce rapport augmente avec la fluence d'irradiation. Le nombre de lacunes de carbone créées augmente avec la fluence de façon plus importante dans les polycristaux que dans les monocristaux.

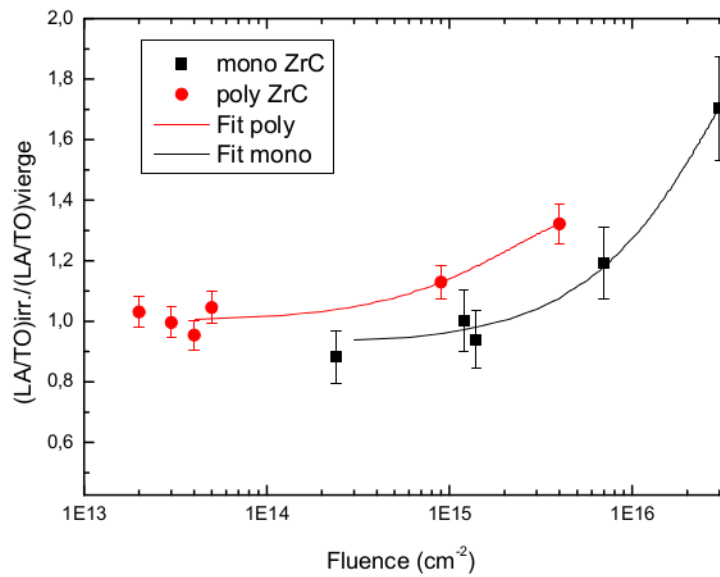


FIGURE 5.4 – Evolution du rapport des aires des bandes Raman  $(LA/TO)_{irr}/(LA/TO)_{vierge}$  avec la fluence d'irradiation pour ZrC polycristallin (cercles rouges) irradiés aux ions  $Au^{+}$  de 1,2 MeV pour des fluences allant de  $1 \times 10^{13}$  à  $4 \times 10^{15} cm^{-2}$ , et ZrC monocristallin (carrés noirs) irradiés aux ions  $Au^{+}$  de 1,2 MeV aux fluences allant de  $1 \times 10^{13}$  à  $3 \times 10^{16} cm^{-2}$ . Les fits exponentiels des courbes sont représentés par des lignes continues en rouge pour ZrC polycristallin et noire pour ZrC monocristallin.

L'élargissement des bandes optiques (associés à l'élément léger, soit ici le carbone) est mis en évidence par le comblement de la vallée entre les bandes TO-LO de chaque carbures, comme illustré sur la figure 5.5. L'évolution du comblement due à cet élargissement des pics sature plus vite dans les polycristaux que dans les monocristaux, les

deux bandes TO et LO se confondent pour ne former presque qu'un seul pic. L'allure des spectres de  $\text{ZrC}_x$  et  $\text{TiC}_x$  tend de plus en plus vers une stœchiométrie locale avec  $x$  qui diminue comme vu dans les articles de Wipf [99] et Klein [100]. Localement les carbures deviennent de plus en plus sous-stœchiométriques avec la fluence d'irradiation par la création des lacunes de carbone qui augmentent. En parallèle, nous avons pu constater une augmentation des bandes D et G associées au carbone mobile, ceci est illustré sur les figures 4.19 et 4.42.

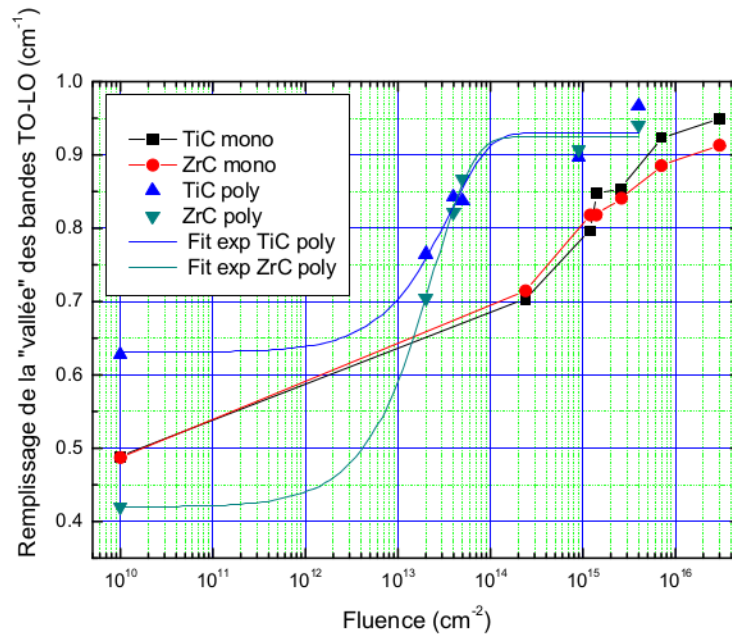


FIGURE 5.5 – Représentation du comblement de la vallée TO-LO pour TiC et ZrC monocristallins et polycristallins irradiés avec des ions Au de 1,2 MeV à des fluences allant de  $2 \times 10^{13}$  à  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  pour les polycristaux et  $2,4 \times 10^{14}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  pour les monocristaux, les courbes servent de guide pour les yeux en ce qui concerne les monocristaux, en revanche un fit exponentiel réalisé avec OriginPro8 a été intégré pour les polycristaux.

## 5.2 Modélisation de l'évolution de la concentration d'amas de défauts dans ZrC

Les résultats expérimentaux obtenus ces dernières décennies montrent que les céramiques qui ne s'amorphisent pas ont un comportement complexe et non monotone pour des fluences d'irradiation croissantes dans le régime des pertes d'énergie nucléaire. C'est



le cas pour la zircone cubique [115–117], l’oxyde de magnésium MgO [118] et l’oxyde d’uranium UO<sub>2</sub> [119]. Pour ces matériaux, à basse fluence d’ions, la DRX démontre un accroissement notable de la déformation élastique tandis que le désordre mesuré par RBS-C reste relativement faible et que les images MET révèlent la présence de "black dots" qui sont de amas de petits défauts. Quand la fluence augmente, à un seuil de fluence donné, une relaxation de la déformation est observé concomitante avec une augmentation significative du désordre et la formation de boucles de dislocation qui peuvent éventuellement évoluer en un réseau dense de dislocations enchevêtrées. Pour les céramiques non amorphisables, une troisième étape peut être observée, par exemple dans ZrO<sub>2</sub> [115, 116] ou MgO [118], où l’endommagement diminue à très haute fluence suite à une réorganisation du réseau de dislocations. Une autre caractéristique observée dans quelques matériaux (UO<sub>2</sub> et MgO) est un endommagement qui s’étend en profondeur au delà du parcours des ions utilisés pour l’irradiation. D’autres matériaux comme ZrO<sub>2</sub> ne présente pas ce phénomène de décalage du maximum du pic de défauts en profondeur avec la fluence croissante d’irradiation. Le modèle phénoménologique Multi Step Damage Accumulation (MSDA [49] permet de reproduire ces cinétiques d’endommagement non monotones. Cependant aucune simulation multi-échelle complète ou spécifique sur le comportement de ces matériaux sous irradiation n’existe.

Dans cette section, nous avons tenté d’expliquer les résultats expérimentaux obtenus sur la réponse de carbures irradiés aux ions Au de 1,2 MeV. Nous nous sommes limités au cas de ZrC, mais les grandes similitudes observées précédemment entre TiC et ZrC devraient permettre d’étendre à TiC les résultats obtenus pour ZrC. Avec la collaboration de Jean-Paul Crocombette et Thomas Jourdan du Service de Recherches de Métallurgie Physique (SRMP), nous avons utilisé CRESCENDO qui repose sur les équations de la dynamique d’amas (Rate Equation Cluster Dynamics simulations : RECD). Les paramètres nécessaires à la mise en œuvre du code ont été déterminés par des calculs *ab initio* fondés sur la Théorie de la Fonctionnelle de Densité électronique (DFT) qui montrent que le comportement complexe de ces céramiques non amorphisables sous irradiation peut être rationalisé en considérant la création et la diffusion de défauts et d’amas de défauts mobiles.

La figure 5.6 résume les résultats obtenus en RBS-C et DRX sur ZrC irradié aux ions Au<sup>+</sup> de 1,2 MeV. Les diffractogrammes obtenus en DRX révèlent la présence d’une couche cristalline mais endommagée pour chaque fluence d’irradiation. Ces résultats montrent également que l’irradiation induit une déformation élastique dès les plus faibles fluences et qui atteint 0,45% à la fluence  $2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Au-dessus de cette fluence,

la déformation chute brutalement et le taux d'endommagement augmente brusquement en RBS-C. On observe alors un décalage du maximum du pic de défauts qui s'accroît avec la fluence d'irradiation et qui atteint une profondeur d'environ 350 nm à la plus haute fluence de  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  où la valeur de  $f_{Dmax}$  sature à 0,6. Les images MET confirment ces résultats puisqu'elles montrent que la zone endommagée s'étend jusqu'à 250 nm à la fluence  $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  et atteint la profondeur de 400 nm à la fluence  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

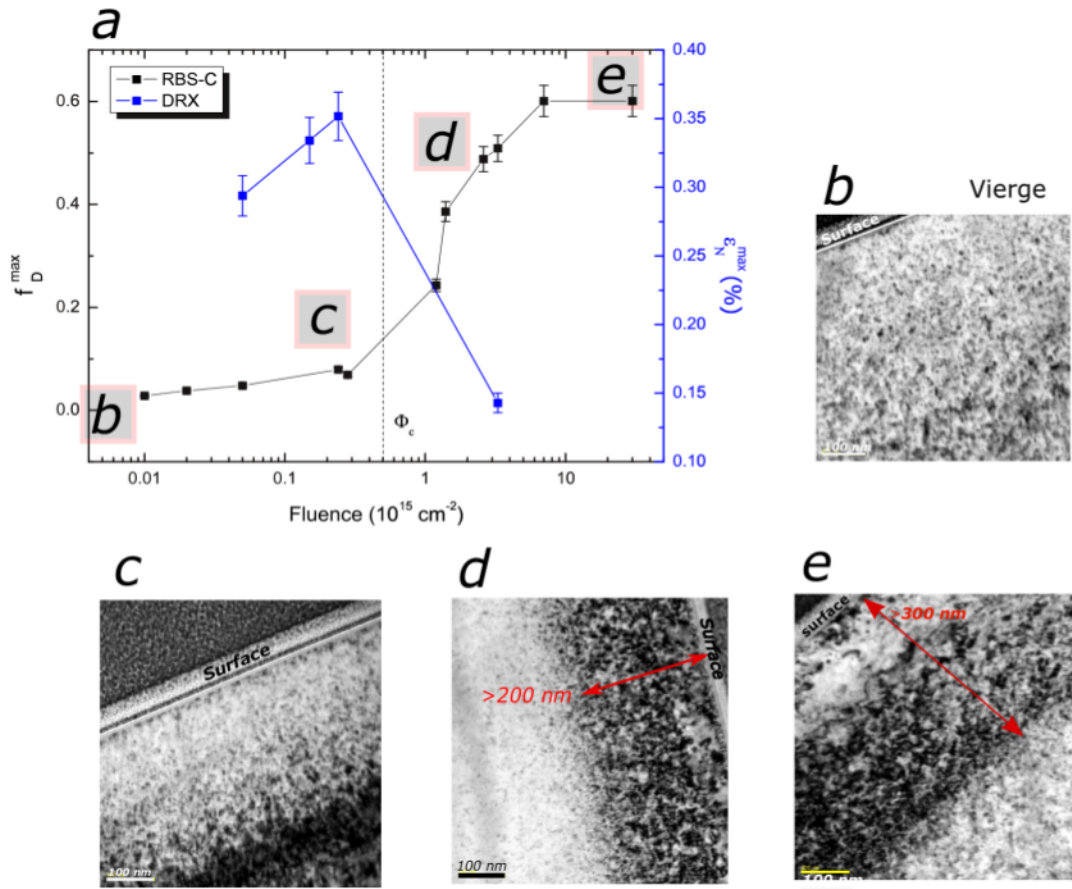


FIGURE 5.6 – a) Comparaison de la déformation élastique (en bleu) et de la cinétique d'endommagement en RBS-C (en noir) pour ZrC monocristallin irradié aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV à des fluences allant de  $5 \times 10^{13}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ; b) Cliché MET sur ZrC vierge; c) Cliché MET sur ZrC irradié à la fluence  $2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ; d) Cliché MET sur ZrC irradié à la fluence  $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ; e) Cliché MET sur ZrC irradié à la fluence  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

Les processus d'endommagement des céramiques non-amorphisables, ainsi que le décalage du pic de défauts en profondeur quand la fluence d'irradiation augmente, ont été reproduits à l'aide des simulations RECD. Ces simulations permettent d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus dans cette étude. Nous décrivons dans les sections

suivantes : (i) la méthodologie et la paramétrisation des expériences, (ii) les résultats numériques des simulations et leur comparaison avec les résultats expérimentaux, (iii) une discussion montrant l'accord à la fois qualitatif et semi-quantitatif de ces résultats nous permettant de décrire les mécanismes responsables, à l'échelle atomique, de l'évolution de ZrC sous irradiation aux ions  $\text{Au}^+$ .

### 5.2.1 Méthodologie et paramètres de CRESCENDO

Le code CRESCENDO permet de simuler l'évolution de populations de lacunes, interstitiels et de leurs amas. Chaque taille d'amas définit un type d'objet dont le nombre varie. Les nombres d'objet associés aux différentes tailles constituent les variables du code dont l'évolution est déterminée par les équations de cinétique chimique homogène [120], fondées sur une approche de champ moyen. Le code fait également intervenir des termes sources permettant de modéliser la création de défauts par irradiation et des puits permettant de modéliser l'absorption par les amas de défauts. Nous avons utilisé la version 1D du code qui considère des couches homogènes parallèles à la surface d'irradiation permettant l'échange des amas mobiles entre les couches adjacentes. Les données d'entrée du code sont constituées par des propriétés des défauts élémentaires dans ZrC (c'est-à-dire leur énergie de formation, leur énergie de migration) mais également leur énergie de liaison. Nous avons déterminé ces paramètres à l'aide de calculs en DFT. Il est très difficile de prendre en compte tous les éléments susceptibles de modifier la structure d'un matériau sous irradiation car plusieurs phénomènes et leur imbrication rendent les calculs très complexes. Nous avons donc été obligés de procéder à quelques simplifications.

Comme expliqué dans les sections précédentes, les échantillons de ZrC contiennent énormément de lacunes natives de carbone, une quantité largement supérieure à celle des défauts de carbone créés par l'irradiation elle-même. La première approximation est donc que la quantité de lacunes de carbone créées par irradiation reste négligeable devant la quantité de lacunes de carbone natives. Par conséquent, les interstitiels de carbone créés par l'irradiation sont systématiquement très proches d'une lacune native de carbone. Ainsi nous pouvons supposer que la paire "lacune native C-interstitiel C créé par irradiation" se recombine et disparaît immédiatement. Ceci permet de réduire notre modélisation à l'évolution de la concentration de lacunes, d'interstitiels et d'éventuels amas de zirconium pour décrire le comportement de ZrC sous irradiation. La deuxième approximation est que les seuls amas mobiles sont les défauts ponctuels comme les la-

cunes et les interstitiels. Les amas de taille supérieure à 2 sont supposés immobiles. La troisième hypothèse est qu'il n'y a pas d'amas lacunaire.

Nous traitons donc uniquement les amas d'interstitiels : ceux-ci croissent par l'ajout d'un interstitiel ou par l'émission d'une lacune et à contrario ils se réduisent par l'émission d'un interstitiel ou l'ajout d'une lacune. La modélisation dans CRESCENDO de l'évolution de la concentration d'un amas constitué de  $n$  mono-interstitiels (noté  $I_n$ ) nécessite huit termes décrits par la figure 5.7.

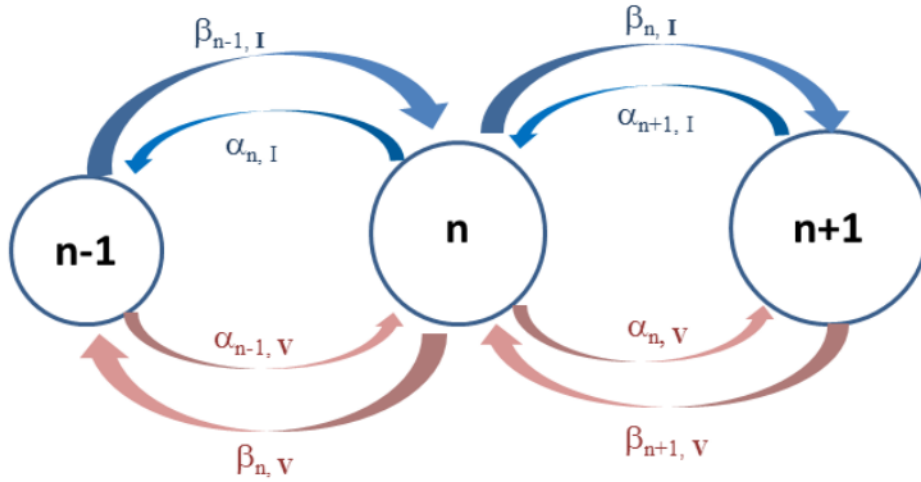


FIGURE 5.7 – Schéma de l'évolution de la concentration d'un amas contenant  $n$  interstitiels, noté  $I_n$  peut évoluer vers un amas contenant un interstitiel de moins, noté  $I_{n-1}$  ou vers un amas contenant un interstitiel de plus, noté  $I_{n+1}$ . Le flux des interstitiels est représenté en bleu, le flux des lacunes en rouge sur la figure. Les facteurs  $\alpha$  et  $\beta$  représentent respectivement l'émission et la capture.

L'évolution de la concentration  $I_n$  dans chaque tranche suit les taux d'émission et d'absorption suivante :

$$\frac{dC(I_n)}{dt} = G_{I_n} + J_{I_{n-1} \rightarrow I_n} - J_{I_n \rightarrow I_{n+1}}, \quad (5.1)$$

où  $G_{I_n}$  est le terme source décrivant la création directe d'un amas de taille  $n$  par irradiation et  $J_{I_{n-1} \rightarrow I_n}$  (resp.  $J_{I_n \rightarrow I_{n+1}}$ ) est le flux total entre un amas de taille  $n-1$  (resp.  $n+1$ ) et un amas de taille  $n$ . Chacun de ces flux fait intervenir une composante de capture (facteur  $\beta$ ) et une composante d'émission (facteur  $\alpha$ ) comme décrit par les équations suivantes :

$$J_{I_{n-1} \rightarrow I_n}^I = \beta_{n-1, I} C(I_{n-1}) C(I) - \alpha_{n, I} C(I_n) \quad (5.2)$$

$$J_{I_{n-1} \rightarrow I_n}^V = -\beta_{n,V} C(I_n) C(V) + \alpha_{n-1,V} C(I_{n-1}). \quad (5.3)$$

L'efficacité de capture (premier terme de chaque équation 5.2 et 5.3) dépend des concentrations des espèces capturées  $C(I)$  et  $C(V)$  et des espèces immobiles susceptibles de capturer (les amas), tandis que l'efficacité d'émission (deuxième terme de chaque équation 5.2 et 5.3) dépend seulement de la concentration des espèces immobiles émittrices. Les solutions homogènes de la loi de Fick pour la diffusion conduisent à l'expression du facteur d'efficacité :

$$\beta_{n-1,I} = 4\pi D_I (r_I + r_{I_{n-1}} + d). \quad (5.4)$$

Dans cette expression  $D_I$  est le coefficient de diffusion des mono-interstitiels,  $r_I$  et  $r_{I_{n-1}}$  sont respectivement les rayons des mono-interstitiels et des amas de taille  $I_{n-1}$ ,  $d$  est la distance en-deçà de laquelle la capture est effective. Le fait qu'à l'équilibre les concentrations d'amas n'évoluent plus, cela implique la relation entre  $\alpha$  et  $\beta$  donnée par l'équation suivante :

$$\alpha_{n,I} = \frac{\beta_{n-1,I}}{V_{at.}} \exp\left(-\frac{E_{n,I}^b}{k_B T}\right) \quad (5.5)$$

Dans cette expression apparaît la température (T), le volume atomique ( $V_{at.}$ ) et l'énergie de liaison entre un mono-interstitiel et un amas de taille  $n$ . Celle-ci est positive. L'équation pour l'évolution de la concentration des mono-interstitiels est plus complexe :

$$\frac{dC(I)}{dt} = G_I - \sum_{n>1} J_{I_n \rightarrow I_{n+1}}^I + \sum_{n>1} J_{V_n \rightarrow V_{n+1}}^I - 2\beta_{1,I} C(I) C(I) - \beta_{V,I} C(I) C(V) \quad (5.6)$$

Premièrement, comme ce sont des espèces mobiles, leur évolution dépend de la possibilité d'être émis ou capturé par des amas d'interstitiels ou des amas de lacunes (deuxième et troisième termes de l'équation 5.6). Deuxièmement, ils peuvent se recombiner avec des lacunes et ainsi s'annihiler (dernier terme de l'équation 5.6). Finalement, l'association de deux mono-interstitiels mobiles permet de former un di-interstitiel ( $I_2$ ), d'où la présence du facteur 2 dans le quatrième terme de l'équation 5.6. L'efficacité de recombinaison est fixée par  $\beta = 4\pi(D_I + D_V)(r_I + r_{I_n} + d)$ , dérivant de la loi de Fick comme l'équation 5.4.

Les équations équivalentes peuvent être écrites pour les amas de lacunes. Comme indiqué précédemment, nous avons utilisé la version 1D du code où l'espace est divisé

en tranches homogènes. Les espèces mobiles (mono-lacunes et interstitiels) s'échangent entre les tranches adjacentes par diffusion [120]. Dans notre cas, les tranches ont une épaisseur de 31,7 nm perpendiculairement à la surface de l'échantillon. Les équations précédentes dépendent des paramètres listés ci-dessous :

- Les coefficients de diffusion des mono-interstitiels et des lacunes utilisés dans la simulation proviennent de calcul DFT de la littérature [121] confirmés par des calculs DFT réalisés par JP Crocombette. Ces barrières interviennent dans le calcul de  $D_V$  et  $D_I$  suivant l'équation :  $D_V = D_V^0 \exp(\frac{-E_V}{kT})$  et  $D_I = D_I^0 \exp(\frac{-E_I}{kT})$ . Les valeurs des barrières d'énergie pour l'activation thermique de la diffusion retenues sont : 5,4 eV pour les lacunes et 0,47 eV pour les interstitiels. L'énergie d'activation  $E_V$  extrêmement élevée par rapport à  $E_I$  nous permet de valider notre hypothèse suivant laquelle les lacunes sont immobiles.
- La propension des défauts à s'agglomérer réside dans les énergies de liaison en lien avec les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$ . Pour obtenir ces énergies de liaison nous avons utilisé un calcul DFT [121]. Les calculs ont été réalisés avec le code VASP [121] sur des supercellules de dimension  $3 \times 3 \times 3$ , contenant 216 atomes dans leur configuration sans défaut. Nous avons extrait des énergies de liaison de 0,25 eV pour les lacunes et 1,2 eV pour les interstitiels. L'énergie de liaison d'un défaut ponctuel avec un gros amas est connue pour être équivalente à l'énergie de formation de ce défaut ponctuel.
- Les rayons des amas sont déduits de l'hypothèse que les amas de lacunes sont des cavités sphériques tandis que les amas d'interstitiels sont des dislocations planes orientées (100).
- La distance de recombinaison  $d$  est considérée comme constante pour les différents types d'amas. Nous la fixerons à la distance du premier voisin entre les sites zirconium habituels, soit 0,39 nm.
- Le premier terme apparaissant dans l'équation 5.6 est le terme source G qui décrit la création des défauts directement créés par l'irradiation. Pour quantifier ce terme il faut se rapprocher des conditions d'expérience d'irradiation dans ZrC avec des ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV à température ambiante. Le flux de particules incidentes retenu est de  $10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dans nos calculs ce flux peut varier sur la gamme  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  à  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  de manière à encadrer les fluences expérimentales. Comme un tiers des défauts prédits par SRIM subsistent pour des cascades d'énergie supérieure à quelques dizaines de keV, nous avons divisé le nombre de lacunes de zirconium et d'interstitiels de zirconium par un facteur 3.

Il est important de mentionner que ces simulations négligent l'effet de : (i) la perte d'énergie électronique sur l'évolution de la microstructure, mis en évidence par Weber [112]. Néanmoins si on considère ZrC comme un métal, on peut raisonnablement penser que l'effet de freinage électronique  $S_e$  sera moins important, ce que l'on observe lors des irradiations avec des ions lourds ( $\text{Pb}^{53+}$  ou  $\text{Xe}^{23+}$ ) de haute énergie où les pertes électroniques sont majoritaires. (ii) En ce qui concerne l'effet de l'implantation d'ions  $\text{Au}^+$  durant l'irradiation, celui-ci peut être important aux fluences élevées c'est-à-dire loin de la fluence de transition. Cependant à  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  la concentration d'Au est inférieure à  $10^{-4}$  par atome, ce qui nous permet de négliger cet effet.

### 5.2.2 Résultats des simulations

Les simulations nous permettent de modéliser l'évolution de la concentration de tous les amas de défauts en fonction du temps (ou de la fluence d'irradiation) et leur distribution globale, c'est-à-dire la distribution en taille des amas d'interstitiels et de lacunes obtenues pour chaque tranche du matériau. Quelque soit la fluence considérée, aucun amas de lacunes n'a été formé pendant l'irradiation. La concentration totale des lacunes est quasiment égale à la seule concentration des mono-lacunes. Cependant, la concentration de lacunes n'évolue pas linéairement avec le temps, ce qui indique qu'il ne se produit pas qu'une simple accumulation des mono-lacunes. En effet les recombinaisons avec les interstitiels sont très actives et elles ralentissent l'augmentation de la taille des amas de lacunes. A la plus faible fluence simulée de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  la moitié des lacunes créées se sont recombinées avec les interstitiels. Ainsi, la concentration de lacunes suit une loi puissance en  $t^{0,6}$  jusqu'à la fluence la plus haute de  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  où la concentration de lacunes sature. On atteint  $5 \times 10^{21}$  lacunes par  $\text{cm}^3$  à la fluence maximum simulée de  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ .

L'évolution des interstitiels est plus complexe. La figure 5.8 présente la concentration d'amas d'interstitiels en fonction de leur taille pour des fluences allant de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  à  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  dans la seconde tranche d'épaisseur correspondant à une profondeur située entre 30 et 60 nm, c'est-à-dire au maximum du terme source.

Même à la plus faible fluence, les interstitiels commencent à s'agglomérer, la taille la plus probable à la fluence  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  est un amas constitué de 3 interstitiels. Quand la fluence augmente plusieurs cas se présentent :

- La distribution en taille des amas augmente avec la fluence. En conséquence, le rayon moyen de ces amas augmente régulièrement avec la fluence. A la profondeur



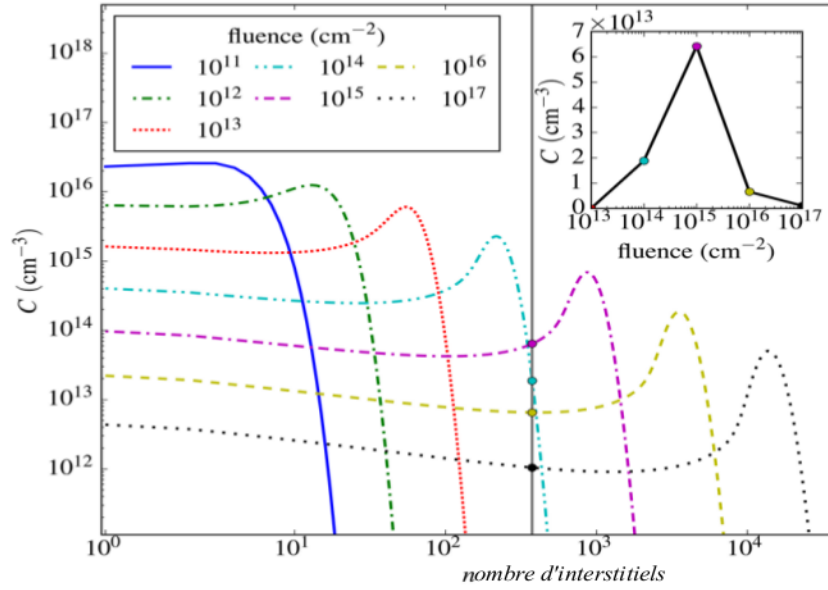


FIGURE 5.8 – Evolution de la concentration des amas en fonction du nombre d'interstitiels qui les constituent pour des fluences intégrées de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  à  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ .

d'environ 45 nm, le rayon des amas n'est que de 0,2 nm à  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  pour atteindre 18 nm à  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , comme on peut le constater sur la figure 5.9 qui représente pour chaque fluence le rayon moyen des amas, leur concentration à 4 profondeurs données (45, 200, 300 et 400 nm).

- La concentration maximum des amas décroît avec la fluence (voir figure 5.8) mais la concentration totale augmente légèrement avec la fluence (voir figure 5.9) : à 45 nm elle passe de  $2$  à  $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  pour des fluences respectives de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  à  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ .
- En revanche, on note sur la figure 5.8 que la densité des petits amas diminue quand la fluence croît.

Pour une taille d'amas donnée (exemple de la ligne verticale grise sur la figure 5.8), initialement la concentration d'amas est nulle. Après un certain temps d'irradiation, les amas d'une taille définie commencent à se former et à s'accumuler pour atteindre un maximum à une certaine fluence (dans notre exemple  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ), puis l'évolution commence à s'inverser, la concentration d'amas de la taille considérée diminue au détriment d'amas d'une taille plus importante. Les mêmes évolutions quantitatives sont observées pour toutes les tranches correspondant au maximum du pic d'endommagement, i.e. depuis la surface jusqu'à 120 nm environ (figure 3.9). Plus en profondeur, les tranches

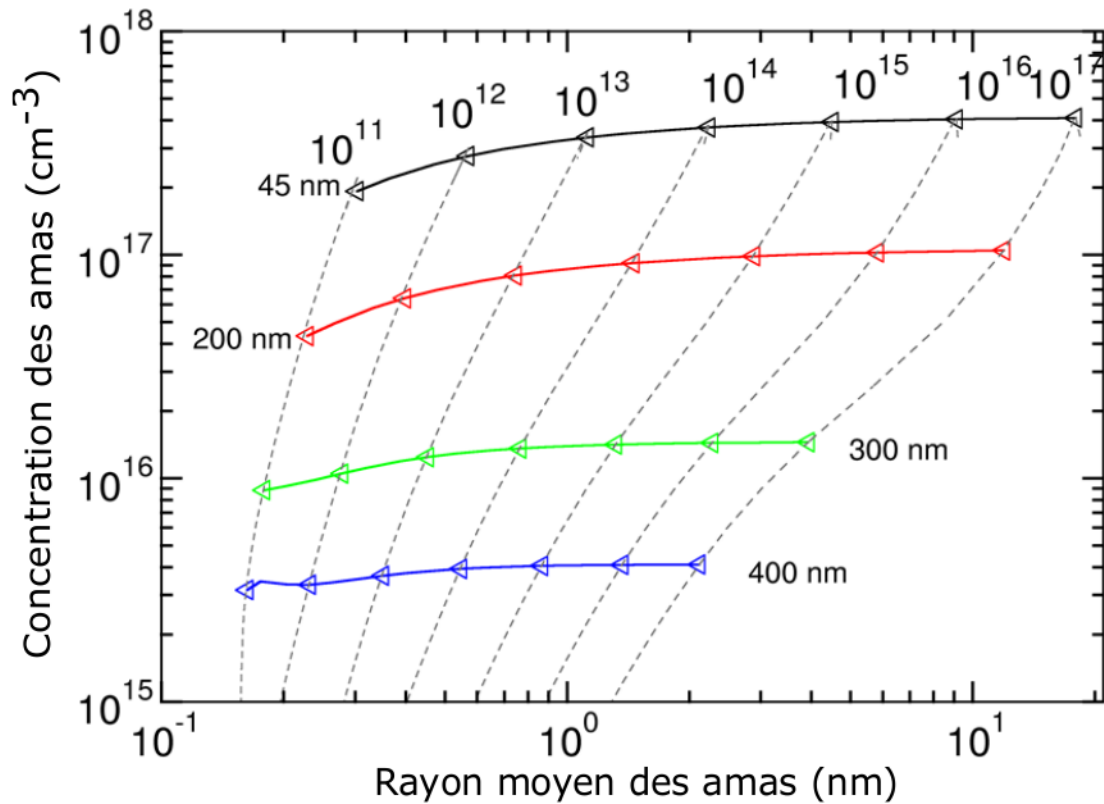


FIGURE 5.9 – Concentration totale des amas (en  $\text{cm}^{-3}$ ) en fonction de leur rayon moyen (en nm) pour différentes profondeurs (en nm) et plusieurs fluences intégrées de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  à  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Les lignes continues relient les différentes fluences pour une épaisseur donnée. Les lignes en pointillé relient différentes profondeurs pour une fluence donnée.

sont moins exposées à une création de défauts direct. Les termes source à 200 nm et 300 nm sont respectivement égaux à 15% et 1% de la valeur du maximum d'endommagement du pic. Au delà de 320 nm, aucune lacune ni interstitiel n'est directement créé par l'irradiation aux ions  $\text{Au}^+$ . Néanmoins, on constate que des amas d'interstitiels se forment en profondeur dans le matériau. Bien que leur concentration reste faible par rapport à celle calculée au pic d'endommagement, leur rayon moyen augmente à des valeurs comparables. Un certain retard est observé avant d'observer la formation des amas d'une certaine taille : plus la tranche est profonde, plus le retard à la formation d'amas sera important pour un rayon donné et plus le rayon est grand, plus le retard sera important.

### 5.2.3 Discussion des résultats

Le premier point important à noter est la grande différence entre les énergies de migration des lacunes par rapport aux interstitiels, qui explique l'énorme différence dans la capacité de ces défauts à s'agglomérer. La grande énergie de migration des lacunes conduit à une diffusion négligeable, les lacunes ne peuvent donc pas se déplacer en profondeur au-delà de la zone dans laquelle elles ont été créées et elles ne peuvent pas s'agglomérer. C'est ce que l'on observe en MET : aucune cavité n'a été mise en évidence sur les clichés, même à la plus haute fluence d'irradiation. En revanche, la faible énergie de migration des interstitiels induit un coefficient de diffusion plus important et leur permet de se déplacer rapidement après leur création par l'irradiation. Ces mouvements conduisent à trois phénomènes :

- La recombinaison des interstitiels avec les lacunes immobiles ;
- L'agglomération des interstitiels qui conduit à la création de défauts de plus grande taille ;
- la diffusion à longue distance et donc en profondeur dans l'échantillon des mono-interstitiels.

Un résultat non attendu des simulations est la décroissance de la concentration des mono-interstitiels et des petits amas. A première vue, on pourrait imaginer que, comme il y a de plus en plus d'interstitiels créés et introduits dans le matériau par l'irradiation, leur concentration devrait augmenter. En fait, on observe l'effet inverse. A très faible fluence, on obtient la concentration en interstitiels la plus importante. Mais cette augmentation est ensuite contrebalancée par l'accumulation à la fois des lacunes et des gros amas d'interstitiels qui créent de plus en plus de pièges pour les interstitiels mobiles. Des analyses détaillées sur les flux entre les interstitiels et les lacunes (non présentées ici) indiquent que la source majeure de pompage des interstitiels est la concentration des lacunes qui augmente. La concentration en mono-interstitiels continuant de décroître, on observe une déplétion effective en interstitiels. La décroissance de la concentration des petits amas après une hausse initiale est due au même phénomène. Leur nucléation est inhibée par la diminution des mono-interstitiels disponibles et ces petits amas peuvent aussi piéger des interstitiels, contribuant ainsi à la formation d'amas plus gros.

### 5.2.3.1 Nouvelle hypothèse sur l'évolution de la cinétique d'endommagement en deux étapes

L'évolution qualitative obtenue avec les simulations en dynamique d'amas avec le code CRESCENDO s'accorde largement avec les résultats expérimentaux. Premièrement, on a montré que la déformation élastique déduite de la DRX commence à augmenter dès la plus faible fluence et décroît ensuite au-dessus d'une certaine fluence. Cette déformation élastique est due principalement à la création de petits défauts ponctuels nanométriques comme les amas d'interstitiels. Cette constatation a été récemment confirmée en calculant la distribution de l'intensité diffusée provenant d'un cristal virtuel de  $\text{ZrO}_2$  contenant différents types de défauts et en la comparant avec les résultats expérimentaux de cartographies de l'espace réciproque obtenus en DRX [122]. Les auteurs ont montré en effet que des petits amas de défauts (0,5 nm de diamètre) et des amas plus étendus (5 nm) présentent des caractéristiques spécifiques et différentes sur les cartographies, permettant de les identifier. En particulier, les petits défauts induisent une déformation élastique importante (c'est notre cas à basse fluence). Les simulations CRESCENDO démontrent que de tels amas nanométriques existent dès les faibles fluences. De manière identique à la déformation, la concentration des amas nanométriques augmente dans un premier temps avec la fluence puis diminue pour laisser place à des amas plus gros au détriment des petits amas. Les défauts sont visibles en MET seulement si leur taille est assez importante. Les simulations CRESCENDO indiquent que des gros amas n'existent pas dans le matériau à basse fluence et commencent à apparaître et à croître seulement au-dessus d'une fluence donnée.

Des arguments similaires nous permettent d'interpréter les résultats expérimentaux obtenus en RBS-C de manière moins directe. En effet, la brusque augmentation de  $f_{Dmax}$  pendant la seconde étape de la cinétique d'endommagement est concomitante avec (i) la diminution de la déformation élastique mesurée en DRX et (ii) l'apparition de défauts visibles sur les clichés MET (aussi vus dans  $\text{MgO}$  [118],  $\text{UO}_2$  [119] et  $\text{ZrO}_2$  [115–117]). De plus, dans un matériau comparable (comme  $\text{ZrO}_2$ ), une analyse RBS-C en fonction de la fluence montre que le niveau de défauts obtenus est associée à la création de boucles de dislocations [116]. Les résultats CRESCENDO confirment qualitativement les observations expérimentales.

Pour aller plus loin que les accords qualitatifs, nous avons essayé de déterminer le rayon minimum des défauts visibles par MET. La valeur seuil du rayon des défauts est difficile à déterminer à cause du désordre induit par la préparation des échantillons par FIB.

Ce seuil est probablement surestimé dans les expériences de cette étude. La figure 5.10 obtenue après simulation indique la concentration des amas de taille plus petite ou plus grande que deux valeurs probables pour le seuil du rayon visible, c'est-à-dire 2 et 3 nm.

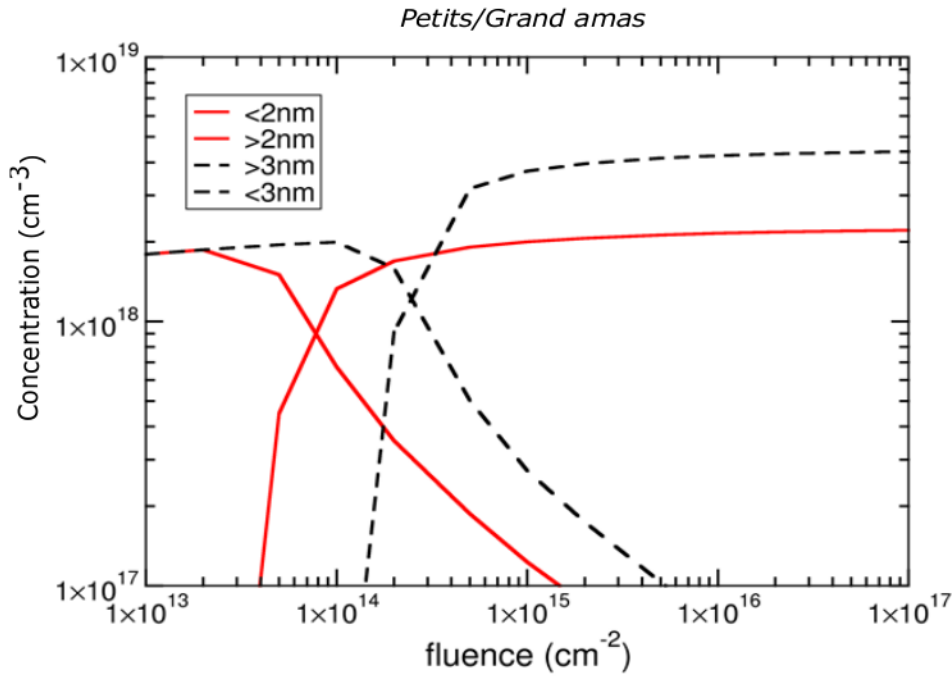


FIGURE 5.10 – Concentration des petits et plus gros amas en fonction de la fluence, trait plein : valeur seuil = 2nm, trait pointillé : valeur seuil = 3 nm.

On remarque que la concentration des petits amas augmente puis diminue : à la fluence où la chute se produit, la concentration en amas plus gros devient significative et croît ensuite. Le croisement entre les deux concentrations dépend du rayon-seuil. Pour une valeur de 2 nm, le croisement se situe aux alentours de  $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  tandis que pour un rayon-seuil de 3 nm il se situe vers  $2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Ces valeurs sont relativement proches de celles obtenues pour la transition expérimentale entre la déformation élastique et les défauts détectés par MET ou RBS-C qui se produisent en moyenne à une fluence de  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

### 5.2.3.2 Comparaison MSDA/CRESCENDO

Le modèle phénoménologique MSDA généralement utilisé pour rendre compte des résultats des expériences d'irradiation considère l'existence d'une transition entre la formation d'un certain type de défauts (défauts ponctuels) à une fluence donnée vers un

autre type de défauts (dislocations) lorsque la déformation élastique se relaxe. Les simulations CRESCENDO montrent qu'il n'est pas nécessaire d'évoquer une transition abrupte dans la nature des défauts pour expliquer les observations expérimentales. En effet la transition très marquée entre les deux étapes de la cinétique d'endommagement de ZrC peut être due à la signature de défauts différents en RBS-C et DRX. Il n'est pas illogique que la réponse RBS-C de petits défauts (comme les amas d'interstitiels) soit plus faible en terme de rendement de décanalisation que le signal obtenu lorsque ces mêmes défauts deviennent beaucoup plus gros, la décanalisation des particules incidentes (ions  $\text{He}^+$  de 1,4 MeV) est alors accentuée. Le modèle MSDA montre que cette réponse est nettement différente et pourrait correspondre à une taille "seuil" de défauts en dessous de laquelle le rendement RBS-C reste faible comme en MET où la taille des défauts n'est visible qu'à partir d'un certain rayon. L'hypothèse faite avec CRESCENDO sur l'existence, dès la plus faible fluence d'irradiation, d'amas d'interstitiels est ainsi plausible. On assiste ensuite à leur croissance continue (création, diffusion et l'agglomération d'espèces mobiles comme les interstitiels) pour devenir des défauts plus gros (amas plus important, boucles d'interstitiels) avec la fluence d'irradiation qui augmente, au détriment des petits amas dont la concentration décroît aux fluences plus élevées. Les deux résultats ne sont pas contradictoires mais démontrent qu'il existe une valeur seuil de la taille de ces amas en-dessous de laquelle la décanalisation en RBS-C est faible ( $f_{Dmax} < 0,1$ ) et la déformation élastique est importante. Au-dessus de cette taille critique, les amas de défauts décanalisent fortement les particules d'analyse ( $f_{Dmax} \sim 0,6$ ) et la déformation élastique se relaxe.

### 5.2.3.3 Hypothèse pour interpréter le décalage en profondeur du pic de défaut

La diffusion à longue distance des interstitiels peut expliquer l'observation du décalage en profondeur du pic d'endommagement observé en RBS-C sur les figures 4.30 et 4.31. En effet la diffusion des interstitiels crée des dommages en profondeur et permet l'agglomération d'amas au-delà de la zone où ils ont été créés par irradiation (vers  $R_p$ ). Dans les simulations, comme dans les expériences, cette création de défauts en profondeur est différée dans le temps (ou avec la fluence) par rapport à la zone endommagée directement par irradiation, car seulement une petite fraction des interstitiels créés s'échappe de cette zone pour aller s'agglomérer et faire croître des amas. Pour avoir une comparaison quantitative entre les simulations et les expériences, on admettra

que les gros amas deviennent visibles en MET quand leur concentration excède  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . La profondeur maximum à laquelle les amas de rayon plus grand que 2 ou 3 nm sont visibles est présentée sur la figure 5.11.

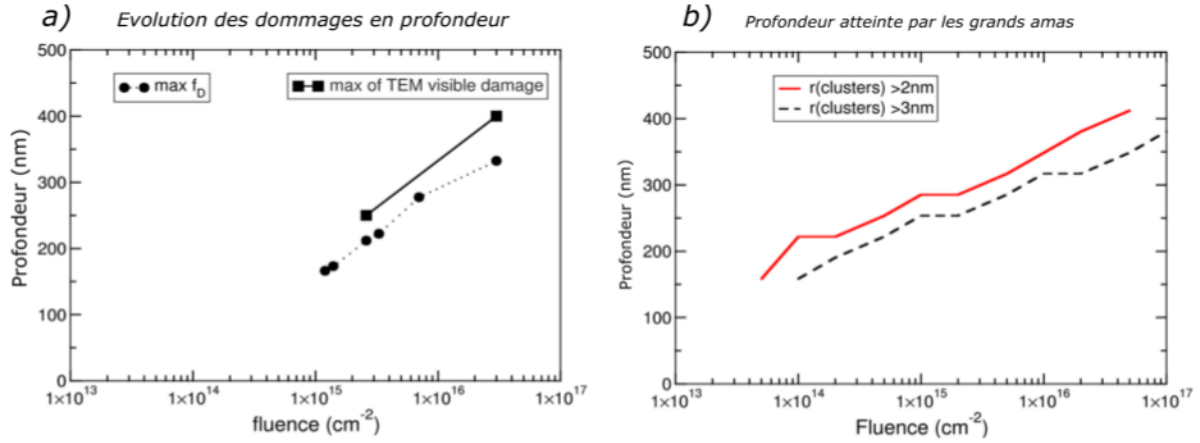


FIGURE 5.11 – Evolution en profondeur des défauts. a) Les résultats expérimentaux : Profondeur du  $f_{Dmax}$  obtenu en RBS-C (cercle noir) et profondeur maximum des défauts visibles en MET (carré noir). b) Les résultats de la simulation : Profondeur maximum des gros amas où leur concentration dépasse  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Le trait plein correspond aux amas dont le rayon excède 2 nm ; le trait en pointillé aux amas dont le rayon excède 3 nm.

La figure 5.11 montre clairement que les défauts visibles s'étendent plus profondément dans le matériau au fur et à mesure que la fluence augmente. La profondeur atteinte varie continûment avec la fluence comme il est observé dans les expériences RBS-C. De plus, la profondeur finale calculée est égale à celle obtenue par l'expérience. En outre, on observe premièrement une augmentation rapide de la profondeur des défauts une fois que les gros amas sont formés, puis une diminution du taux de croissance. On notera ici que la RBS-C met également en évidence cet étalement en profondeur des défauts avec la fluence d'irradiation (cf. Figure 4.31). Cependant, la zone endommagée semble se situer plus en profondeur dans les mesures RBS-C que sur les clichés MET ou dans les calculs RECD. Pour expliquer cette différence, on doit garder à l'esprit que le profil de distribution en profondeur des défauts sur la figure 4.31 est un résultat de simulation des données brutes obtenues en RBS-C (à l'aide du code McChasy). Ce code est basé sur l'hypothèse que les dommages sont des atomes déplacés aléatoirement dans le matériau. Il a été montré que cette hypothèse n'est pas totalement satisfaisante car elle mène à une distribution des défauts en profondeur surestimée [119, 123, 124]. Des développements récents du code McChasy prennent en compte deux sources de décanalisation : les atomes déplacés aléatoirement et la création de canaux distordus (Bent Channel) dus



aux boucles de dislocations qui se forment dans le matériau. Avec cette description plus sophistiquée, l'étalement en profondeur des défauts observés en RBS-C demeure mais sur une profondeur qui correspond mieux aux résultats des simulations [124]. Le fait que des défauts puissent se former en dehors de la zone où ils ont été directement créés par irradiation a déjà été mis en évidence auparavant et nous confirmons ce phénomène dans le cas de ZrC. Les simulations RECD démontrent que cet effet est dû à la diffusion de longue portée des défauts mobiles comme les interstitiels. Ce travail effectué pour ZrC peut être étendu à d'autres carbures relativement semblables comme TiC.

# Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier les effets d'irradiation induits par des faisceaux d'ions lourds de basse et de haute énergie dans le carbure de titane et le carbure de zirconium avec comme référence le carbure de silicium. Cette étude s'inscrivait dans la thématique générale des recherches sur l'utilisation des céramiques à base de carbures pour la fabrication d'internes de cuve dans les futurs réacteurs de générations III, IV et de fusion. Pour atteindre cet objectif, plusieurs techniques expérimentales avancées : RBS/C, DRX, Raman et MET ont été mises à profit en combinant leurs spécificités et leurs sensibilités respectives afin d'obtenir une analyse multi-échelle. Cette complémentarité des techniques a permis d'élaborer un scénario relativement complet sur le comportement sous irradiation des carbures étudiés.

Le taux et la cinétique d'endommagement (RBS/C), la distribution en profondeur des défauts (RBS/C et MET), la déformation élastique (DRX), la nature des défauts (MET-Raman), les modifications micro et macro-structurales (DRX) ont été déterminés pour les deux matériaux étudiés. Nous avons également pu corrélérer nos résultats expérimentaux avec des simulations numériques sur la base de calculs *ab-initio*. A la lumière des résultats obtenus, un comportement général sous irradiation des deux systèmes étudiés a été mis en évidence, ainsi que les différentes étapes conduisant à l'état final. Les différentes hypothèses émises pour les calculs permettent d'obtenir des résultats très concordants avec les expériences.

Un modèle phénoménologique (nommé MSDA) a permis d'interpréter les cinétiques d'endommagement pour l'ensemble des irradiations réalisées à basse énergie. Ce modèle, basé sur un mécanisme d'impact direct, suppose que le processus d'accumulation de défauts se produit en plusieurs étapes, l'apparition d'une nouvelle étape étant déclenchée par la déstabilisation de l'étape précédente. Ce modèle a l'avantage de décrire chaque processus intervenant dans la transformation globale du matériau sous irradiation et, par conséquent, de mettre en exergue la présence d'états métastables et d'une réorganisation atomique ponctuelle de la matière. Dans le cas des irradiations avec des

ions de basse énergie (Au - 1,2 MeV), les chocs atomiques intervenant dans les cascades de collisions induisent une cinétique d'endommagement en deux étapes pour les trois carbures SiC, TiC et ZrC avec amorphisation de la couche irradiée pour SiC. Dans TiC et ZrC, la première étape (jusqu'à une fluence d'environ  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) correspond à une augmentation faible de l'endommagement, associée à une importante déformation élastique, due à la formation de petits amas de défauts. Les contraintes accumulées dans la couche irradiée pendant cette première étape se relaxent à plus haute fluence (début de la seconde étape), entraînant une chute brutale de la déformation élastique et une brusque augmentation de l'endommagement ainsi que la présence de défauts visibles en MET (comme il a été observé dans la zircone ou  $\text{UO}_2$  [116,119]). Ces phénomènes de relaxation des contraintes et de la déformation élastique sont liés à la formation de boucles de dislocation, qui se recouvrent pour former un réseau dense de dislocations à plus haute fluence ( $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ). Une saturation de l'endommagement est alors observée à une valeur (mesurée par RBS/C) de  $f_{Dmax} \sim 0,6$  dans TiC et ZrC, tandis que SiC est déjà totalement amorphe avant la seconde étape d'endommagement des deux autres carbures (vers une fluence de  $1,7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  correspondant à 0,5 dpa). La DRX et la spectroscopie Raman confirment les résultats RBS-C en démontrant que la structure cristalline est conservée pour TiC et ZrC.

Une explication de cette réponse très différente de TiC et ZrC comparativement à SiC pourrait être liée aux différences de liaisons atomiques des différents matériaux. TiC et ZrC présentent un mélange de liaisons métalliques, covalentes et ioniques, tandis que SiC est essentiellement covalent. De plus le caractère plus ionique de TiC et ZrC pourrait aussi jouer un rôle important dans la dynamique (mobilité, recombinaison) des défauts créés durant l'irradiation, qui empêcherait l'amorphisation de ces carbures. Il est important de noter que dans le cas présent, l'ionicité est en corrélation avec la connectivité de motifs structuraux, paramètre topologique qui a été introduit par Hobbs [72] pour expliquer/prédire la résistance à l'amorphisation des matériaux irradiés. Pour TiC et ZrC qui partagent une structure rocksalt NaCl, il est peut être plus facile d'observer un réarrangement des unités de structure et principalement des polyèdres de coordination des cations permettant d'accommoder la structure altérée sans qu'elle subisse une amorphisation. La structure électronique ainsi que l'agencement atomique de ces carbures auraient ainsi une importance capitale dans leur comportement sous irradiation. Un phénomène d'étalement des défauts en profondeur est observé bien au-delà du parcours des ions Au de 1,2 MeV dans TiC et ZrC, au fur et à mesure que la fluence augmente. La modélisation de cette évolution des défauts a été réalisée en utilisant

le code CRESCENDO paramétré à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [120]. Sur la base de nos simulations, nous pouvons déduire que l'évolution en deux étapes obtenue dans les expériences pourrait résulter de la croissance d'amas d'interstitiels de plus en plus gros, concomitante avec la raréfaction des amas les plus petits par l'accumulation continue des lacunes. Les simulations reproduisent parfaitement l'évolution des défauts en profondeur en terme de diffusion à longue portée et d'agrégaions des interstitiels mobiles. Outre le carbure de zirconium, ces simulations permettraient de faire le même type de prédiction qualitative sur le comportement similaire observé dans d'autres céramiques comme TiC. En réalité, si on considère que l'existence de ces défauts en profondeur est liée à la diffusion à longue portée des défauts créés par irradiation, ils devraient apparaître seulement dans les matériaux qui présentent des coefficients de diffusion assez importants pour autoriser une telle mobilité des défauts. D'après la littérature c'est le cas dans  $\text{UO}_2$  [119] et dans  $\text{MgO}$  [118] mais pas dans la zircone  $\text{ZrO}_2$  [116]. En effet, les énergies de migration des défauts ponctuels cationiques sont assez élevées dans  $\text{ZrO}_2$  [125] ce qui empêche la diffusion des défauts dans le matériau et ce qui empêche cet étalement des défauts en profondeur. En effet de grandes concentrations de défauts sont nécessaires pour permettre l'agrégaion des amas qui déclenche la diminution de défauts sous-nanométriques et l'apparition de gros amas.

Dans le cas des irradiations avec des ions de haute énergie ( $\text{Pb}^{53+}$  de 900 MeV et  $\text{Xe}^{23+}$  de 91,6 MeV), l'endommagement est négligeable dans les trois carbures voir figure 4.53, un peu moins dans SiC. Les processus d'excitation électronique induisent peu d'effet dans ces matériaux et le faible endommagement observé dans TiC est certainement généré par la faible part des pertes d'énergie nucléaire qui subsistent lors des irradiations aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  et  $\text{Xe}^{23+}$  de haute énergie.

L'ensemble des résultats obtenus lors de ce travail de thèse permet de conclure que le processus d'endommagement dans le régime de ralentissement nucléaire (cascades de collisions) conduit, pour les trois carbures à des cinétiques d'endommagement très différentes mais toujours en deux étapes. SiC est bien moins résistant que TiC et ZrC sous irradiation : les chocs balistiques amorphisent très rapidement SiC tandis que TiC et ZrC conservent leur structure cristalline même à très forte fluence ( $>100$  dpa). En outre, les états finaux résultant de ces étapes successives d'endommagement sont sensiblement les mêmes pour les deux carbures TiC et ZrC : la création d'un réseau dense de dislocations enchevêtrées et la formation d'amas sont observées. L'endommagement par

excitation électronique est négligeable et peut être attribué à la petite part nucléaire encore présente dans le ralentissement des ions  $\text{Pb}^{53+}$  et  $\text{Xe}^{23+}$  de haute énergie pour les trois carbures.

Un effet de synergie (SHIBIEC) est visible dans SiC pré-endommagé aux ions  $\text{Au}^+$  puis irradié aux ions  $\text{Pb}^{53+}$ . En revanche, pour TiC et ZrC nous n'observons pas de guérison significative des défauts, préalablement créés par irradiation aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV.

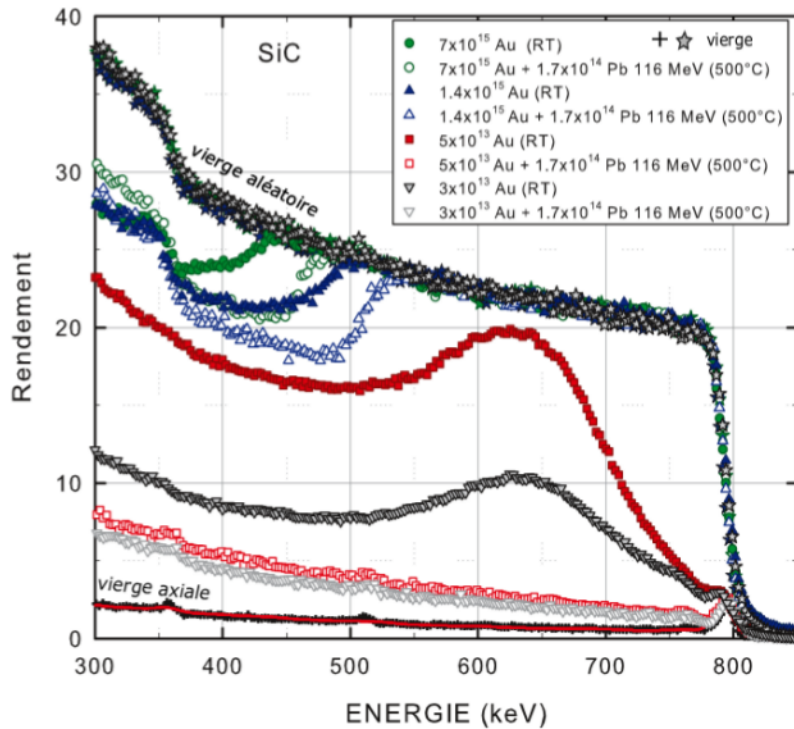


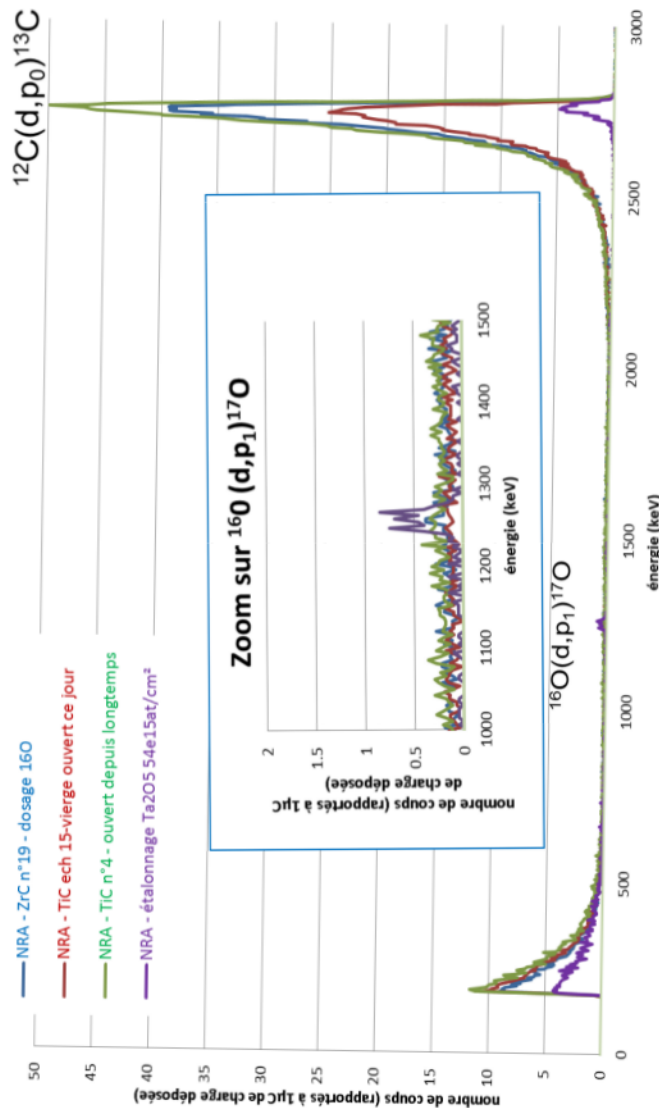
FIGURE 5.12 – Effet de la température lors d'irradiations de SiC avec des ions Au de 1,2 MeV à différentes fluences.

L'effet de la température d'irradiation sur la production de défauts mérite une étude particulière. Des expériences très récentes réalisées à 500°C mettent en évidence un endommagement moindre dans le cas de SiC, comme il est indiqué sur la figure 5.12. Ainsi, l'endommagement dans les réacteurs nucléaires de TiC et ZrC devrait être encore plus faible sous irradiation neutronique à haute température. Les travaux présentés dans cette thèse pourraient être étendus aux homologues nitrures des matériaux étudiés ici : TiN et ZrN, ainsi qu'à des composés de la même colonne du tableau de Mendeleiev : HfC et HfN.

---

## Annexe 1 - Quantification de l'oxygène dans les échantillons monocristallins de TiC et ZrC par NRA

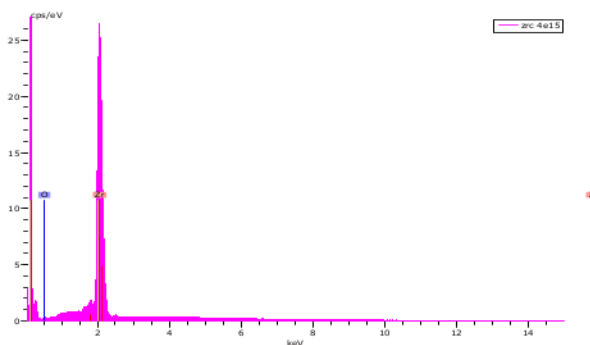
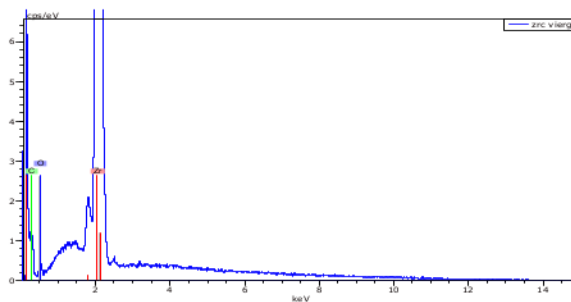
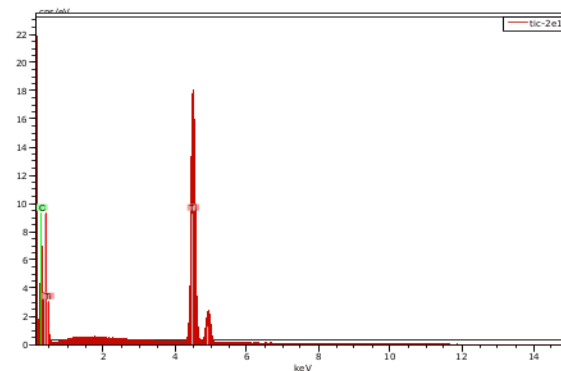
La concentration en oxygène a été dosée dans des monocristaux (MaTecK) de TiC et ZrC à l'aide de la réaction nucléaire  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$  avec des deutérons de 900 keV et un détecteur placé à un angle de  $150^\circ$ . Une cible étalon de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  contenant  $5 \times 10^{16}$  atomes d'O/cm<sup>2</sup> a été analysée dans les mêmes conditions et est représentée sur le spectre. La dose enregistrée sur des échantillons vierges de TiC et ZrC ne révèle aucune présence significative d'oxygène que l'échantillon ait été ouvert le jour de l'analyse ou depuis longtemps. On peut donc affirmer que la teneur en oxygène reste inférieure à  $5 \times 10^{16}$  atomes d'O/cm<sup>2</sup>.





## Annexe 2 - Quantification de l'oxygène par EBS dans les échantillons de TiC et ZrC

Lors des analyses MEB, le faisceau d'électrons peut être utilisé pour caractériser les éléments présents dans les échantillons par rétrodiffusion des électrons. Ce type d'analyse a été effectué sur des polycristaux de ZrC irradié et vierge et TiC irradié. On observe la présence d'oxygène uniquement dans les polycristaux de ZrC (2% atomique).



## Annexe 3 - Fiche technique de fabrication des polycristaux de ZrC

La fabrication des polycristaux de ZrC a été effectuée au CEA. Voici les caractéristiques de la mise en forme du ZrC par le procédé CIC, la composition chimique pondérale initiale des poudres utilisées, le procédé de fabrication ainsi que quelques clichés MEB pour avoir une idée de la taille des grains.

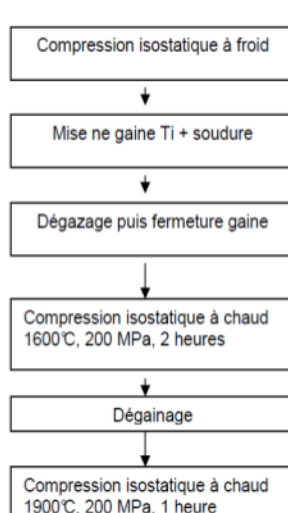
Fournisseur poudre :	H.C. Starck
Lot poudre :	02064/04
Fabricant matière :	DRT/DTEN/S3ME/LTMEX
Référence fabricant :	XXI 126
Mise en forme :	Compression Isostatique à Chaud CIC 1600°C 2000bars 2h + post-CIC 1900°C 2000bars 1 h
Livraison DEN/DMN/SRMA/LA2M :	04/01/05

Tableau 1 : Caractéristiques de la mise en forme par CIC du ZrC E43.

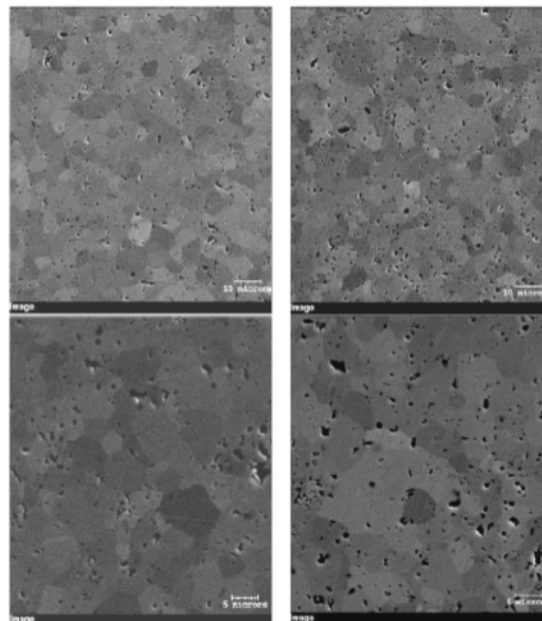
Le Tableau 2 présente la composition de la poudre initiale fournie par H.C. Starck.

élément	spécification	données poudre	oui / non
Hf	≤ 2000 ppm	1000 ppm	oui
Fe	≤ 100 ppm	100 ppm	oui
C libre	≤ 4000 ppm	4000 ppm	oui
O	≤ 8000 ppm	8000 ppm	oui
N	≤ 5000 ppm	5000 ppm	oui

Tableau 2 : Composition chimique pondérale de la poudre initiale de ZrC



Micrographies du ZrC E43



Micrographies MEB du ZrC E43-D1 (image en électrons rétrodiffusés) [4]

## Annexe 3bis - Fiche technique de fabrication des polycristaux de TiC

La fabrication des polycristaux de TiC a été effectuée au CEA. Voici les caractéristiques de la mise en forme du TiC par le procédé CIC, la composition chimique pondérale initiale des poudres utilisées, le procédé de fabrication ainsi que quelques clichés MEB pour avoir une idée de la taille des grains.

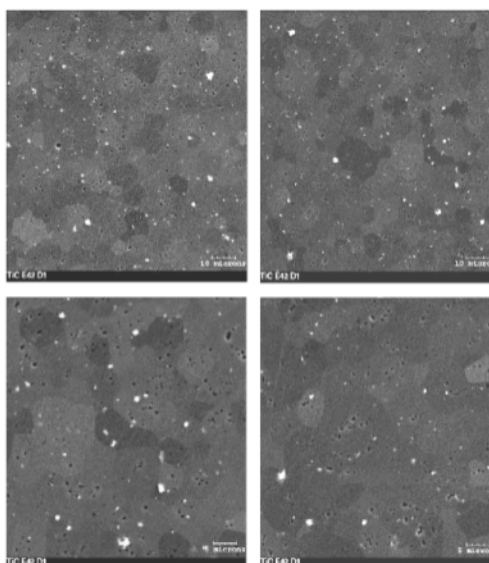
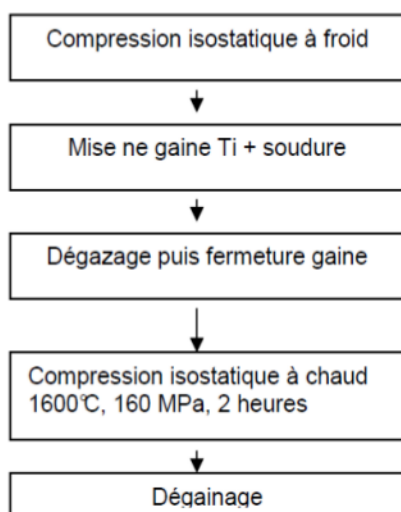
Fournisseur poudre :	H.C. Starck
Lot poudre :	T924
Fabricant matière :	DRT/DTEN/S3ME/LTMEX
Référence fabricant :	XX 007
Mise en forme :	Compression Isostatique à Chaud CIC 1600°C 1600bars 2h
Livraison DEN/DMN/SRMA/LA2M :	04/01/05

Tableau 1 : Caractéristiques de la mise en forme par CIC du TiC E42.

élément	spécification	données poudre	oui / non
Fe	< 500 ppm	61	oui
Ni + Cr + Co	< 200 ppm	328	non
Na + Ca	< 20 ppm	21	oui
Al	< 20 ppm	14	oui
W	< 9000 ppm	3900	oui
Si	< 10 ppm	10	oui
C libre	< 1500 ppm	1400	oui
O	< 8000 ppm	6126	oui
N	< 850 ppm	279	oui
S	< 30 ppm	19	oui

Tableau 2 : Composition chimique pondérale de la poudre initiale de TiC

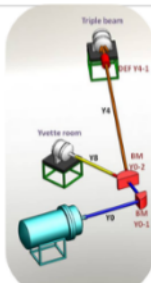
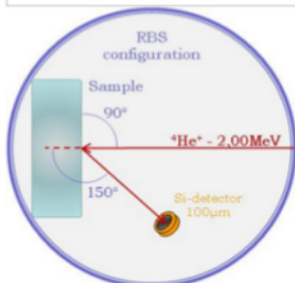
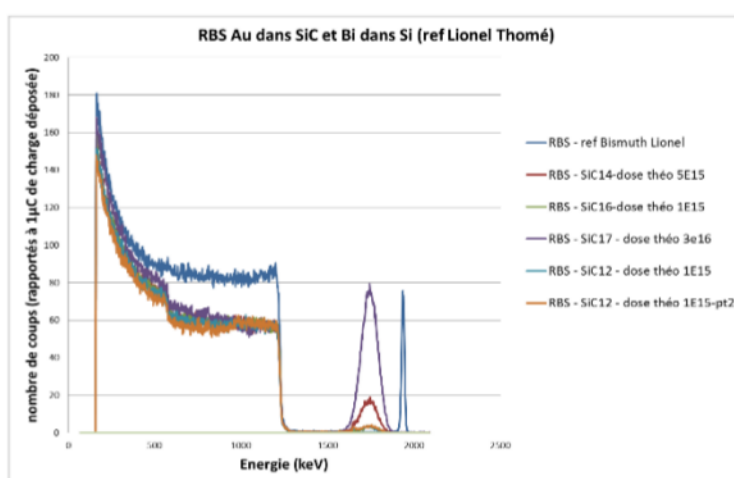
Micrographies du TiC E42



Micrographies MEB du TiC E42-D1 (image en électrons rétrodiffusés) [4]

## Annexe 4 - Vérification par RBS de la fluence intégrée lors des irradiations avec des ions Au de 1,2 MeV

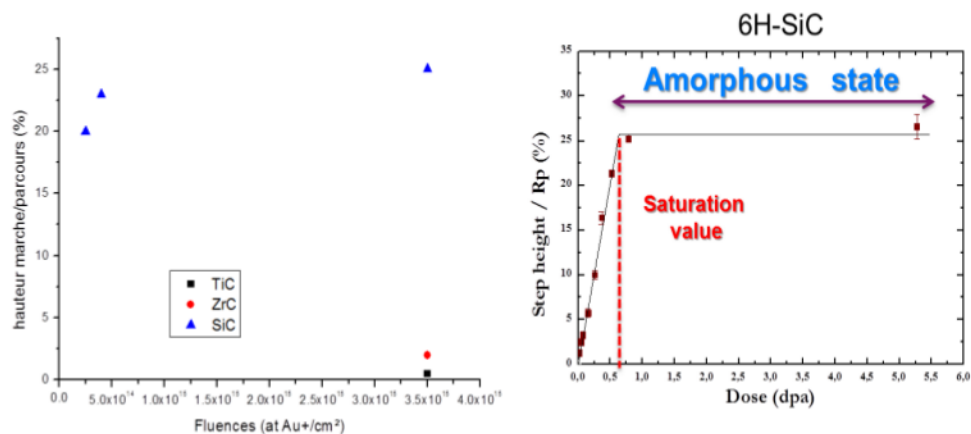
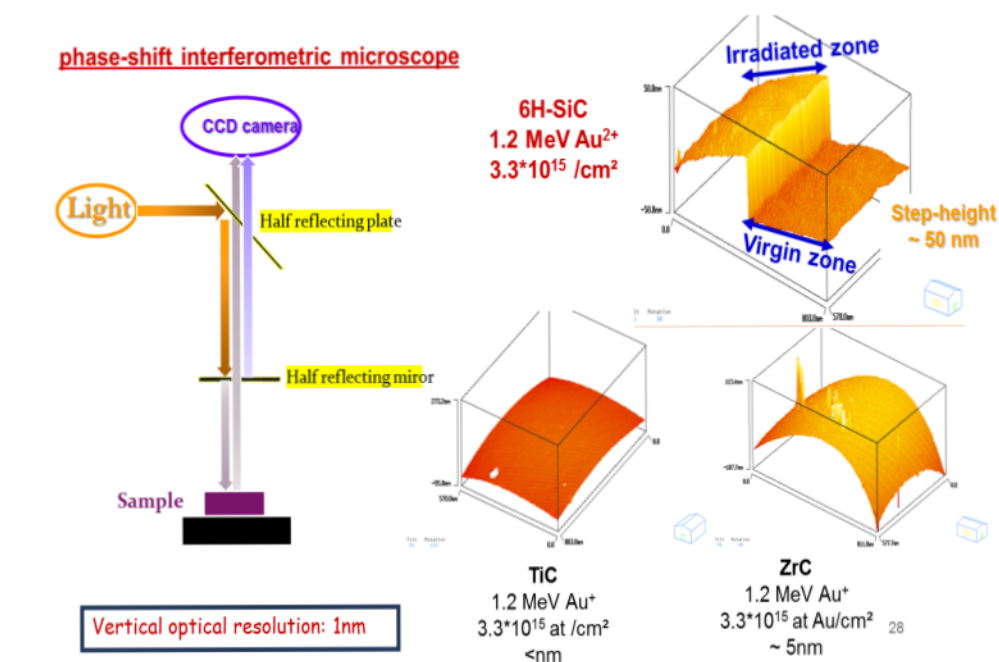
A l'aide l'accélérateur Yvette, nous avons réalisé quelques expériences en RBS classique (ions He de 2 MeV, 150°) sur des échantillons de SiC afin de confirmer la dose intégrée à chaque irradiation aux ions Au de 1,2 MeV. Sont représentés ici les spectres RBS avec une référence Bismuth certifiée contenant  $5,2 \times 10^{15}$  atomes Bi/cm<sup>2</sup>, la géométrie de l'expérience ainsi que le tableau récapitulatif des résultats.



référence de spectre					
1	2	3	4	5	6
description					
RBS - ref Bismuth Lionel	RBS - SiC14-dose théo	RBS - SiC16-dose théo	RBS - SiC17 - dose théo	RBS - SiC12 - dose théo	RBS - SiC12 - dose théo
Nparticules incidentes en at/cm <sup>2</sup>					
1.25E+14	1.25E+14	1.25E+14	1.25E+14	1.25E+14	1.25E+14
variable d'ajustement					
1	2	3	4	5	6
temps mort en %					
1.83	1.60	1.20	1.87	1.95	2.01
section efficace dσ/dΩ en mbarn					
10000.00	9830.00	9830.00	9830.00	9830.00	9830.00
surface nette					
16000	20782	3600	91232	4465	4433
Natomes cible (e15 at/cm <sup>2</sup> )					
5.25E+00	6.93E+00	1.20E+00	3.04E+01	1.49E+00	1.48E+00

## Annexe 5 - Première expérience en interférométrie optique pour déterminer un éventuel gonflement

Les premières expériences en interférométrie optique ont révélé de bons résultats sur TiC et ZrC qui gonflent beaucoup moins que SiC à la fluence  $3,3 \times 10^{15}$  atomes Au/cm<sup>2</sup>. Ces expériences sont à poursuivre.





# Table des figures

1	En haut : le bilan électrique français de 2014. En bas : les énergies produites en France en 2014 [1]. . . . .	6
1.1	Réacteur à neutrons rapides type ASTRID. . . . .	13
1.2	Réacteur de fusion nucléaire de type Tokamak [4]. . . . .	14
1.3	Particule combustible type TRISO enrobée par un revêtement céramique contenant SiC. . . . .	16
1.4	Coupe transverse d'une particule combustible type TRISO enrobée par un revêtement céramique contenant une couche de ZrC. OPyC : Outside Pyrolytic Carbon, IPyC : Inside Pyrolytic Carbon. . . . .	17
1.5	Perte d'énergie $\Delta E$ d'un ion dans une tranche de matière d'épaisseur $\Delta x$ . La perte d'énergie totale est la somme des pertes successives aléatoires $T_k$ en nombre aléatoire $N$ . . . . .	19
1.6	Variation du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie de la particule incidente. . . . .	20
1.7	Représentation schématisée d'une collision élastique dans le système du laboratoire. . . . .	22
1.8	Interaction entre deux corps en fonction du paramètre d'impact $b$ , de l'angle de diffusion $\theta$ . . . . .	22
1.9	Représentation de la courbe de section efficace différentielle donnée par l'équation 3.5 de Rutherford en fonction du rapport des masses $\frac{M_1}{M_2}$ [26]. . . . .	24
1.10	Pouvoir d'arrêt nucléaire pour des ions Au, Xe et Pb dans TiC simulé dans le code de calcul SRIM [29]. . . . .	26
1.11	Parcours des ions et dommages créés par a) des particules $\alpha$ de 5 MeV b) des noyaux de recul d'une centaine de keV et c) des produits de fission d'une centaine de MeV, dans ZrC simulés avec SRIM [29]. . . . .	27
1.12	Nature des défauts créés lors de collisions élastiques dans un matériau constitué d'atomes volumineux tels que Zr ou Ti et d'atomes de tailles plus petites tels que le carbone. . . . .	28



1.13	Représentation des deux types de dislocations. A gauche, une "dislocation coin" et son vecteur de Burger perpendiculaire à la ligne de dislocation. A droite, une "dislocation vis" et son vecteur de Burger parallèle à la ligne de dislocation. . . . .	29
1.14	Exemples de résultats obtenus par SRIM [29] pour des ions Au de 1,2 MeV dans du SiC. a) un profil d'implantation des ions, b) une vue en coupe longitudinale de la distribution des dommages créés par les ions qui arrivent par la gauche et pénètrent dans SiC à une profondeur correspondant au parcours des ions, c) Distribution du nombre de lacunes créées $N_{\text{TRIM}}$ en fonction de la profondeur, nombre utile dans le calcul des dpa, d) idem que b) mais avec un calcul plus détaillé prenant en compte les cascades de collisions. . . . .	34
1.15	Exemples de résultats obtenus par SRIM [29] pour des ions plomb de 900 MeV envoyés dans du SiC. a) un profil d'implantation des ions, b) Vue en coupe longitudinale de la distribution des dommages créés (calcul rapide) par les ions qui arrivent par la gauche et pénètrent dans SiC à une profondeur correspondant au parcours des ions, c) Distribution du nombre de lacunes créées $N_{\text{TRIM}}$ en fonction de la profondeur, nombre utile dans le calcul des dpa, d) idem b) mais avec un calcul plus détaillé prenant en compte les cascades de collisions. . . . .	39
1.16	Cinétique d'endommagement illustrée pour différents modèles : Impact Direct (DI), Defect Accumulation (DA), recouvrement de cascades ou Cascade Overlap (CO) et Impact Direct/Défauts Stimulés (DI/DS) [45,46] . . . . .	41
2.1	Structure cristallographique de $\text{ZrC}$ stœchiométrique. . . . .	46
2.2	Evolution du paramètre de maille en fonction du rapport C/Zr [52]. . . . .	46
2.3	Evolution du paramètre de maille de $\text{TiC}_y$ en fonction de la teneur en C notée $y$ [55]. . . . .	47
2.4	Type de liaisons dans du $\text{ZrC}_x$ cfc pur [30]. . . . .	49
3.1	Schéma explicatif de la Technique "Floating-Zone". . . . .	57
3.2	Schéma explicatif de la technique Spark Plasma Sintering, dérivé du CIC. . . . .	58
3.3	Préparation des échantillons FIB sur grille cuivre : à droite image MEB de la grille de cuivre on distingue la lame FIB collée entourée en rouge, à gauche le schéma des grilles de cuivre porte-échantillons. . . . .	60
3.4	Représentation de l'installation JANNuS-Orsay avec : A) la ligne d'implantation d'ions et de caractérisation <i>in situ</i> , B) la ligne de caractérisation par RBS/C et C) la ligne d'implantation d'ions de basse énergie. . . . .	62

3.5	Représentation de l'installation JANNuS Saclay, schéma réalisé sous Solidworks par E. Bordas. . . . .	63
3.6	Installation GANIL à Caen et ses différentes salles d'expérience. . . . .	65
3.7	Pertes d'énergie électronique et nucléaire pour des ions $\text{Au}^+$ 1,2 MeV dans ZrC et TiC simulées par SRIM [29]. . . . .	66
3.8	Schéma explicatif pour la méthode de calcul de représentation des ordonnées sur les courbes SRIM en fraction ions implantés sur nombre atomes TiC ou ZrC. . . . .	67
3.9	a) Nombre de dpa pour la fluence $3 \times 10^{16}$ ions $\text{Au}^+/\text{cm}^2$ dans TiC et fraction atomique du nombre d'atomes Au par rapport au nombre d'atomes de TiC. b) Nombre de dpa pour la fluence $3 \times 10^{16}$ ions $\text{Au}^+/\text{cm}^2$ dans ZrC et fraction atomique du nombre d'atomes Au par rapport au nombre d'atomes de ZrC, simulations effectuées par SRIM [29]. . . . .	68
3.10	a) et b) Nombre de dpa calculé pour la fluence $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ions $\text{Xe}^+/\text{cm}^2$ et fraction atomique du nombre d'atomes Xe par rapport au nombre d'atomes de TiC et ZrC respectivement, c) et d) Nombre de dpa calculé pour la fluence $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ions $\text{Pb}^+/\text{cm}^2$ et fraction atomique du nombre d'atomes Pb par rapport au nombre d'atomes de TiC et ZrC respectivement, simulations effectuées par SRIM [29]. . . . .	69
3.11	a) et b) Pertes d'énergie électronique et nucléaire pour des ions $^{129}\text{Xe}^{23+}$ de 91,6 MeV dans TiC et ZrC; c) et d) Pertes d'énergie électronique et nucléaire pour des ions $^{208}\text{Pb}^{53+}$ de 900 MeV dans TiC et ZrC simulées par SRIM [29]. . . . .	70
3.12	Schéma théorique d'une collision élastique entre deux particules, la particule incidente rétrodiffuse. . . . .	71
3.13	Variation du facteur cinématique en fonction de l'angle $\theta$ de diffusion et du rapport des masses $\frac{M_1}{M_2}$ [26]. . . . .	72
3.14	Méthode dite de l'approximation de l'énergie de surface où $E_1$ et $E_2$ sont les énergies de rétrodiffusion sur les premiers atomes et sur les derniers atomes respectivement de la couche mince déposée sur un substrat. . . . .	73
3.15	Illustration de la méthode RBS en mode canalisé sur un échantillon monocristallin vierge. . . . .	76
3.16	Illustration de la RBS en mode canalisé sur un échantillon monocristallin endommagé par irradiation. . . . .	78
3.17	Maille cristalline avec ses vecteurs de base a, b, c et ses angles $\alpha, \beta, \gamma$ . . . . .	81
3.18	Sphère d'Ewald et représentation du réseau réciproque. . . . .	82
3.19	Condition de diffraction exprimée dans le réseau direct par la loi de Bragg. . . . .	83

3.20	Condition de diffraction exprimée dans le réseau réciproque, cas d'un balayage <i>rocking-curve</i> . . . . .	85
3.21	Diffractomètre Philips X'Pert MRD. . . . .	86
3.22	Goniomètre ouvert utilisé pour les expériences DRX, définition des angles $\varphi$ , $\psi$ et $\omega$ . . .	86
3.23	Représentation schématique de l'effet raman. . . . .	87
3.24	Illustration sur les informations déduites des spectres Raman. . . . .	88
3.25	Description des échanges d'énergie pour les diffusions Rayleigh, Stokes et anti-Stokes. .	91
3.26	Spectromètre Raman Renishaw inVia Reflex. . . . .	94
3.27	Schéma intérieur du spectromètre Raman Renishaw inVia Reflex. . . . .	94
3.28	Spectres Raman du silicium cristallin et amorphe, en ordonnée : unité arbitraire. . .	96
3.29	Microscope électronique à transmission en mode image et mode diffraction. . . . .	97
3.30	Principe du MET en mode diffraction. . . . .	98
3.31	Différentes conditions d'observation d'une image en MET : a) champ clair, b) champ sombre et c) faisceaux faiblement excités. . . . .	99
3.32	Contraste de diffraction d'une dislocation coin, dès que l'angle d'incidence des électrons $\theta$ est proche de $\theta_{Bragg}$ . . . . .	101
3.33	Définition des profondeurs de pénétration caractéristiques utilisées en nanoindentation et courbe caractéristique de charge-décharge lors d'un essai en nanoindentation. . . .	103
4.1	Spectres RBS-C sur monocristal de SiC vierge en position aléatoire (étoiles noires) et en position axiale $\langle 0001 \rangle$ (croix noires) puis sur SiC irradié aux ions $\text{Au}^+$ de 1,2 MeV aux fluences de $1 \times 10^{13}$ à $7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (autres symboles). Les lignes pleines représentent les simulations obtenues à l'aide du code McChasy [75]. . . . .	107
4.2	Illustration des pertes d'énergie lors de la rétrodiffusion des ions $\text{He}^+$ de 1,4 MeV et un angle de $165^\circ$ sur SiC implanté avec des ions Au et analysé en RBS-C. . . . .	108
4.3	Exemple de feuille de travail pour les simulations McChasy d'un spectre RBS-C sur un échantillon de SiC vierge. . . . .	109
4.4	Fraction d'atomes déplacés en profondeur sur un monocristal de SiC irradié aux ions $\text{Au}^+$ de 1,2 MeV. Courbes déduites des simulations numériques McChasy [75]. . . . .	110
4.5	Fraction d'atomes déplacés maximum $f_{Dmax}$ en fonction de la fluence (en $\text{nm}^{-2}$ , équi- valent à $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) sur monocristal de SiC irradié aux ions $\text{Au}^+$ de 1,2 MeV. Les lignes en pointillé verte et rouge représentent les simulations obtenues à l'aide du code MSDA [51] pour les étapes 1 et 2, la courbe bleue représente la somme des deux contributions rouge et verte. La ligne rouge continue représente la simulation à l'aide du code de simulation DI-DS de Weber [45]. . . . .	112

4.6	Diffractogrammes de rayons X enregistrés en géométrie symétrique $\theta - 2\theta$ autour de la réflexion (00012) de SiC vierge monocristallin (en gris) et irradié aux ions Au de 1,2 MeV aux fluences allant de $1 \times 10^{13}$ à $2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , la déformation élastique normale à la surface est donnée sur l'abscisse supérieur. $(\Delta d/d)_M$ définit la déformation élastique maximum. . . . .	113
4.7	Spectres Raman obtenus pour SiC vierge et irradiés à des fluences allant de $1 \times 10^{13}$ et $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . . . . .	114
4.8	Spectres RBS-C sur monocristal de TiC vierge en position aléatoire (points noirs) et TiC vierge en position axiale (carrés noirs), les autres symboles représentent TiC irradié aux ions $\text{Au}^+$ de 1,2 MeV à des fluences de $2,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Les faibles doses où les dommages sont négligeables ne sont pas représentées par souci de visibilité. Les lignes pleines représentent les simulations obtenues à l'aide du code McChasy [75]. . . . .	115
4.9	Décalage de la "bosse" maximum d'endommagement sur les spectres RBS-C de TiC et ZrC en fonction de la fluence. . . . .	116
4.10	Fraction d'atomes déplacés en profondeur sur monocristal de TiC irradié aux ions $\text{Au}^+$ de 1,2 MeV. Courbes déduites des simulations numériques McChasy [75]. . . . .	117
4.11	Fraction d'atomes déplacés maximum $f_{Dmax}$ en fonction de la fluence (en $\text{nm}^{-2}$ équivalent à $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) sur monocristal de TiC irradié aux ions $\text{Au}^+$ de 1,2 MeV. Les lignes pointillées verte et rouge représentent les simulations obtenues à l'aide du code MSDA [51] pour les étapes 1 et 2, la courbe bleue représente la somme des deux contributions verte et rouge. . . . .	118
4.12	Diffractogrammes de rayons X enregistrés en géométrie symétrique $\theta - 2\theta$ autour de la réflexion (400) de TiC monocristallin vierge (en gris) et irradié aux ions Au de 1,2 MeV aux fluences allant de $4 \times 10^{13}$ à $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , la déformation élastique normale à la surface est donnée sur l'abscisse supérieur, $(\Delta d/d)_M$ définit la déformation élastique maximum à chaque fluence. A titre de comparaison voir figure 4.1. . . . .	119
4.13	A droite, déformation élastique maximum de TiC monocristallin déduite des diffractogrammes DRX pour chaque fluence, à gauche évolution du paramètre de maille en fonction de la fluence d'irradiation. . . . .	120
4.14	Scans $\theta-2\theta$ sur TiC polycristallin vierge et irradiés aux ions Au de 1,2 MeV pour des fluences de $2 \times 10^{13}$ à $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . . . . .	121
4.15	Déformation élastique sur TiC polycristallin vierge et irradiés aux ions Au de 1,2 MeV pour des fluences de $2 \times 10^{13}$ à $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . . . . .	121

4.16	Gauche : Courbe de dispersion des phonons à température ambiante, trait plein : résultats des ajustements avec 12 paramètres selon le modèle "coquille", shell model en anglais. Trait pointillé : même modèle mais avec 8 paramètres. Cercles : points expérimentaux pour $\text{TiC}_{0,95}$ . Droite : densité d'états de phonons pour $\text{TiC}_{0,95}$ à température ambiante. Trait plein : résultats des ajustements selon shell model avec 12 paramètres. Points expérimentaux après Gompf and Reichardt 1977, mesurés par diffusion inélastique des neutrons sur des échantillon poudre [98]. . . . .	122
4.17	Spectres Raman enregistrés sur TiC monocristallin vierge et irradiés avec des ions Au de 1,2 MeV à des fluences allant de $2,4 \times 10^{14}$ à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , les courbes vertes représentent les fits obtenus pour chaque contribution, la courbe rouge représente le fit total avec OriginPro8. . . . .	124
4.18	Décalage des bandes principales acoustiques et optiques entre TiC monocristallin irradié aux ions $\text{Au}^+$ de 1,2 MeV aux fluences allant de $2,4 \times 10^{14}$ à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et TiC monocristallin non irradié. . . . .	125
4.19	Spectres Raman enregistrés sur la plage 800 à $1800 \text{ cm}^{-1}$ TiC monocristallin vierge et irradiés avec des ions Au de 1,2 MeV à des fluences allant de $2,4 \times 10^{14}$ à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , les courbes vertes représentent les fits obtenus pour chaque contribution, la courbe rouge représente le fit total avec OriginPro8. . . . .	127
4.20	Evolution du rapport $I_D/I_G$ pour TiC et ZrC irradiés en fonction des fluences d'irradiations aux ions $\text{Au}^+$ $2,4 \times 10^{14}$ à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . . . . .	128
4.21	Evolution de la taille des amas de graphite dans TiC et ZrC irradiés en fonction des fluences d'irradiations aux ions $\text{Au}^+$ $2,4 \times 10^{14}$ à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . . . . .	128
4.22	Spectres Raman enregistrés sur TiC polycristallin vierge et irradiés avec des ions $\text{Au}^+$ de 1,2 MeV à des fluences allant de $2 \times 10^{13}$ à $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , les courbes vertes représentent les fits obtenus pour chaque contribution, la courbe rouge représente le fit total avec OriginPro8. . . . .	129
4.23	Micrographie en champ clair dans le plan (001) avec $\vec{g} = [200]$ et $s > 0$ , d'une lame FIB de TiC vierge. Le cliché de diffraction représente la structure cubique du matériau cristallin. . . . .	130
4.24	Micrographie en champ clair dans le plan (011) avec $\vec{g} = [200]$ et $s > 0$ d'une lame FIB de TiC irradié aux ions $\text{Au}^+$ à une fluence de $2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Le cliché de diffraction en axe de zone montre la conservation de la cristallinité du matériau. . . . .	131
4.25	Micrographie en champ clair dans le plan (011) avec $\vec{g} = [200]$ et $s > 0$ d'une lame FIB de TiC irradié aux ions Au à une fluence de $1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Le cliché de diffraction en axe de zone montre la conservation de la cristallinité du matériau. . . . .	131

4.26	Micrographie en champ clair dans le plan (011) avec $\vec{g} = [200]$ et $s > 0$ d'une lame FIB de TiC irradié aux ions Au à une fluence de $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Le cliché de diffraction en axe de zone montre la conservation de la cristallinité du matériau. . . . .	132
4.27	Micrographie en champ clair dans le plan (001) avec $\vec{g} = [200]$ et $s > 0$ d'une lame FIB de TiC irradié aux ions Au à une fluence de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Le cliché de diffraction en axe de zone montre la conservation de la cristallinité du matériau. . . . .	133
4.28	Récapitulatif des résultats obtenus en nanoindentation a) Dureté de TiC monocristallin, b) Module d'Young de TiC monocristallin, c) Dureté de TiC polycristallin, d) Module d'Young de TiC polycristallin. Les fluences étudiées pour les monocristaux vont de $1,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et une mesure sur le vierge. Les fluences étudiées pour les polycristaux vont de $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ à $9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ et une mesure sur le vierge. . . . .	135
4.29	Image d'une empreinte de nanoindentation en microscopie à balayage d'un échantillon TiC monocristallin irradié à la fluence de $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ grossi 10000 fois. . . . .	136
4.30	Spectres RBS-C sur monocristal de ZrC irradié aux ions $\text{Au}^+$ de 1,2 MeV. Le spectre enregistré en position aléatoire (point noir) et axiale $\langle 100 \rangle$ (autres symboles). Les faibles doses où les dommages sont négligeables ne sont pas représentées par souci de visibilité. Les lignes pleines représentent les simulations obtenues à l'aide du code McChasy [75]. L'équivalent a été reporté pour SiC et TiC dans les figures 4.1 et 4.8 respectivement. . . . .	137
4.31	Fraction d'atomes déplacés en profondeur sur monocristal de ZrC irradié aux ions $\text{Au}^+$ de 1,2 MeV. Courbes déduites des simulations numériques McChasy [75]. L'équivalent a été reporté pour SiC et TiC dans les figures 4.4 et 4.10 respectivement. . . . .	138
4.32	Fraction d'atomes déplacés maximum $f_{Dmax}$ en fonction de la fluence (en $\text{nm}^{-2}$ équivalent à $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) sur monocristal de ZrC irradié aux ions $\text{Au}^+$ de 1,2 MeV. Les lignes en pointillé verte et rouge représentent les simulations obtenues à l'aide du code MSDA2 [51] pour les étapes 1 et 2 respectives, la ligne bleue représente la somme des deux contributions (verte+rouge). L'équivalent a été reporté pour SiC et TiC sur les figures 4.5 et 4.11 respectivement. . . . .	139
4.33	Diffractogrammes de rayons X enregistrés en géométrie symétrique $\theta - 2\theta$ autour de la réflexion (400) de ZrC vierge (en gris) et irradié aux ions Au de 1,2 MeV aux fluences allant de $5 \times 10^{13}$ à $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , la déformation élastique normale à la surface est donnée sur l'abscisse supérieur, $(\Delta d/d)_M$ définit la déformation élastique maximum à chaque fluence. . . . .	140

4.34	A droite : Déformation élastique maximum de ZrC monocristallin, déduite des diffractogrammes DRX, en fonction de la fluence d'irradiation. Sur l'axe des ordonnées à gauche nous avons reporté la valeur du paramètre de maille. . . . .	141
4.35	Scans $\theta$ - $2\theta$ sur ZrC polycristallin vierge et irradiés aux ions Au de 1,2 MeV pour des fluences de $2 \times 10^{13}$ à $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . . . . .	142
4.36	Déformation élastique sur ZrC polycristallin vierge et irradiés aux ions Au de 1,2 MeV pour des fluences de $2 \times 10^{13}$ à $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . . . . .	142
4.37	Spectres Raman enregistrés sur la plage 150 à $850 \text{ cm}^{-1}$ dans ZrC monocristallin vierge et irradiés avec des ions $\text{Au}^+$ de 1,2 MeV à des fluences allant de $2,4 \times 10^{14}$ à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , les courbes vertes représentent les ajustements obtenus pour chaque contribution, la courbe rouge représente le fit total, simulations réalisées avec OriginPro8.	143
4.38	Courbe de dispersion des phonons à température ambiante (shell model et 9 paramètres) et densité d'états de phonons pour ZrC à température ambiante. . . . .	144
4.39	Décalage des bandes principales Raman acoustiques et optiques dans ZrC irradiés par rapport au ZrC vierge, en fonction des fluences d'irradiation aux ions $\text{Au}^+$ $2,4 \times 10^{14}$ à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . . . . .	145
4.40	Spectres Raman enregistrés sur ZrC polycristallin vierge et irradiés avec des ions Au de 1,2 MeV à des fluences allant de $2 \times 10^{13}$ à $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , les courbes vertes représentent les fits obtenus pour chaque contribution, la courbe rouge représente le fit total avec OriginPro8. . . . .	146
4.41	Représentation du comblement de la vallée TO-LO pour TiC et ZrC monocristallins et polycristallins irradiés avec des ions Au de 1,2 MeV à des fluences allant de $2 \times 10^{13}$ à $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ pour les polycristaux et $2,4 \times 10^{14}$ à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ pour les monocristaux, les courbes servent de guide pour les yeux en ce qui concerne les monocristaux, en revanche un fit exponentiel réalisé avec OriginPro8 a été intégré pour les polycristaux.	147
4.42	Spectres Raman enregistrés sur la plage 800 à $1800 \text{ cm}^{-1}$ sur ZrC monocristallin vierge et irradiés avec des ions Au de 1,2 MeV à des fluences allant de $2,4 \times 10^{14}$ à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , les courbes vertes représentent les fits obtenus pour chaque contribution, la courbe rouge représente le fit total avec OriginPro8. . . . .	148
4.43	Représentation du rapport des intensités intégrées pour TiC et ZrC monocristallins et polycristallins irradiés avec des ions $\text{Au}^+$ de 1,2 MeV à des fluences allant de $2 \times 10^{13}$ à $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ pour les polycristaux et $2,4 \times 10^{14}$ à $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ pour les monocristaux.	149
4.44	Micrographie en champ clair dans le plan $(\bar{1}10)$ avec $\vec{g} = [220]$ et $s > 0$ , d'une lame FIB de ZrC vierge. Le cliché de diffraction en axe de zone montre la structure cubique du matériau cristallin. . . . .	150



- 4.45 Micrographie en champ clair dans le plan  $(\bar{1}10)$  avec  $\vec{g} = [220]$  et  $s > 0$  d'une lame FIB de ZrC irradié aux ions  $\text{Au}^+$  à une fluence de  $2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Le cliché de diffraction en axe de zone semblable à celui de l'échantillon vierge Fig.4.44, montre la conservation de la cristallinité du matériau. . . . . 151
- 4.46 Micrographie en champ clair dans le plan  $(\bar{1}10)$  avec  $\vec{g} = [220]$  et  $s > 0$  d'une lame FIB de ZrC irradié aux ions  $\text{Au}^+$  à une fluence de  $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Le cliché de diffraction en axe de zone montre la conservation de la cristallinité du matériau. . . . . 151
- 4.47 Micrographie en champ clair dans le plan  $(\bar{1}10)$  avec  $\vec{g} = [220]$  et  $s > 0$  d'une lame FIB de ZrC irradié aux ions  $\text{Au}$  à une fluence de  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Le cliché de diffraction en axe de zone montre la conservation de la cristallinité du matériau. . . . . 152
- 4.48 Récapitulatif des résultats obtenus en nanoindentation a) Dureté de ZrC monocristallin, b) Module réduit de ZrC monocristallin, c) Dureté de ZrC polycristallin, d) Module d'Young de ZrC polycristallin. Les fluences étudiées pour les monocristaux vont de  $1,4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  et une mesure sur le vierge. Les fluences étudiées pour les polycristaux vont de  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  à  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  et une mesure sur le vierge. Voir figure 4.28 pour TiC. . . . . 153
- 4.49 Spectres RBS-C enregistrés sur SiC, TiC et ZrC. Pour chaque carbure, est présenté le spectre vierge en position RBS aléatoire (random), le spectre vierge en RBS-C dans l'axe du cristal et le spectre des carbures irradiés aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  à une fluence de  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  au Ganil. . . . . 154
- 4.50 Spectres RBS-C enregistrés sur TiC et ZrC. Pour chaque carbure, est présenté le spectre vierge en RBS-C dans l'axe du cristal et le spectre des carbures irradiés aux ions  $\text{Xe}^{23+}$  à une fluence de  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  au Ganil. . . . . 155
- 4.51 a) Spectres RBS-C enregistrés sur SiC irradié aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV à la fluence  $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  puis irradié aux ions  $\text{Xe}^{23+}$  de 91 MeV. b) Simulation des spectres RBS-C de SiC à l'aide du code McChasy. c) Points bleus : spectres RBS-C enregistrés de TiC irradié aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV à la fluence  $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  puis irradié aux ions  $\text{Xe}^{23+}$  de 91 MeV, points noirs : spectre vierge et irradié aux ions  $\text{Xe}^{23+}$  de 91 MeV uniquement. d) Points bleus : Spectres RBS-C enregistrés de ZrC irradié aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV à la fluence  $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  puis irradié aux ions  $\text{Xe}^{23+}$  de 91 MeV, points noirs : spectre vierge et irradié aux ions  $\text{Xe}^{23+}$  de 91 MeV uniquement. . 157

- 4.52 a) Spectres RBS-C enregistrés sur TiC irradié aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  de 900 MeV aux fluences  $2,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (triangles verts),  $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  (triangles bleus),  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (triangles gris), irradié aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV à la fluence  $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  puis irradié aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  de 900 MeV à la fluence  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (carrés rouges vides). b) Spectres RBS-C enregistrés sur ZrC irradié aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  de 900 MeV à la fluence de  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (triangles blancs) puis irradiation séquentielle (ronds blancs) avec des ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV à la fluence  $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  puis irradié aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  de 900 MeV à la fluence  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , à titre de comparaison l'irradiation avec des ions  $\text{Au}^+$  seul à la même fluence de  $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  est représentée par des ronds bleus. . . . . 158
- 4.53 Spectres RBS-C enregistrés sur SiC irradiés aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  de 900 MeV à une fluence de  $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (triangles verts), irradiés aux ions Au à la fluence  $3,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (carrés noirs) à titre de comparaison pour mettre en évidence l'effet de SHIBIEC avec l'irradiation séquentielle aux ions  $\text{Pb}^{53+}$  et  $\text{Au}^+$  (ronds bleus). . . . . 159
- 5.1 Comparaison des cinétiques d'endommagement en fonction de la fluence (en  $\text{nm}^{-2}$  équivalent à  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) pour les trois carbures SiC (carrés gris), TiC (points bleus) et ZrC (triangles jaunes) irradiés aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV. Les lignes pleines représentent les simulations obtenues à l'aide du code MSDA [51]. Les différents paramètres du modèle comme la section efficace de création de défauts  $\sigma$  ainsi que les valeurs de  $f_{Dmax}$  apparaissent au-dessous la figure. Figure déduite des données reportées en figures 4.1, 4.8 et 4.30. . . . . 162
- 5.2 Comparaison des déformations élastiques pour SiC, TiC et ZrC monocristallins déduites des diffractogrammes DRX reportés en figures 4.13 et 4.34. . . . . 163
- 5.3 Comparaison des déformations élastiques de TiC polycristallin (cercles rouges) et ZrC polycristallin (carrés noirs) irradiés aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV pour des fluences allant de  $1 \times 10^{13}$  à  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , et TiC monocristallin (losanges verts) et ZrC monocristallin (triangles bleus) irradiés aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV aux fluences allant de  $1 \times 10^{13}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . . . . . 165
- 5.4 Evolution du rapport des aires des bandes Raman  $(\text{LA}/\text{TO})_{\text{irradi}}/(\text{LA}/\text{TO})_{\text{vierge}}$  avec la fluence d'irradiation pour ZrC polycristallin (cercles rouges) irradiés aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV pour des fluences allant de  $1 \times 10^{13}$  à  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , et ZrC monocristallin (carrés noirs) irradiés aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV aux fluences allant de  $1 \times 10^{13}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Les fits exponentiels des courbes sont représentés par des lignes continues en rouge pour ZrC polycristallin et noire pour ZrC monocristallin. . . . . 166

- 5.5 Représentation du comblement de la vallée TO-LO pour TiC et ZrC monocristallins et polycristallins irradiés avec des ions Au de 1,2 MeV à des fluences allant de  $2 \times 10^{13}$  à  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  pour les polycristaux et  $2,4 \times 10^{14}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  pour les monocristaux, les courbes servent de guide pour les yeux en ce qui concerne les monocristaux, en revanche un fit exponentiel réalisé avec OriginPro8 a été intégré pour les polycristaux. 167
- 5.6 a) Comparaison de la déformation élastique (en bleu) et de la cinétique d'endommagement en RBS-C (en noir) pour ZrC monocristallin irradié aux ions  $\text{Au}^+$  de 1,2 MeV à des fluences allant de  $5 \times 10^{13}$  à  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ; b) Cliché MET sur ZrC vierge; c) Cliché MET sur ZrC irradié à la fluence  $2,4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ; d) Cliché MET sur ZrC irradié à la fluence  $2,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ; e) Cliché MET sur ZrC irradié à la fluence  $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . 169
- 5.7 Schéma de l'évolution de la concentration d'un amas contenant  $n$  interstitiels, noté  $I_n$  peut évoluer vers un amas contenant un interstitiel de moins, noté  $I_{n-1}$  ou vers un amas contenant un interstitiel de plus, noté  $I_{n+1}$ . Le flux des interstitiels est représenté en bleu, le flux des lacunes en rouge sur la figure. Les facteurs  $\alpha$  et  $\beta$  représentent respectivement l'émission et la capture. . . . . 171
- 5.8 Evolution de la concentration des amas en fonction du nombre d'interstitiels qui les constituent pour des fluences intégrées de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  à  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . . . . . 175
- 5.9 Concentration totale des amas (en  $\text{cm}^{-3}$ ) en fonction de leur rayon moyen (en nm) pour différentes profondeurs (en nm) et plusieurs fluences intégrées de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  à  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ . Les lignes continues rejoignent les différentes fluences pour une épaisseur donnée. Les lignes en pointillé rejoignent différentes profondeurs pour une fluence donnée. 176
- 5.10 Concentration des petits et plus gros amas en fonction de la fluence, trait plein : valeur seuil = 2nm, trait pointillé : valeur seuil = 3 nm. . . . . 179
- 5.11 Evolution en profondeur des défauts. a) Les résultats expérimentaux : Profondeur du  $f_{Dmax}$  obtenu en RBS-C (cercle noir) et profondeur maximum des défauts visibles en MET (carré noir). b) Les résultats de la simulation : Profondeur maximum des gros amas où leur concentration dépasse  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Le trait plein correspond aux amas dont le rayon excède 2 nm; le trait en pointillé aux amas dont le rayon excède 3 nm. . 181
- 5.12 Effet de la température lors d'irradiations de SiC avec des ions Au de 1,2 MeV à différentes fluences. . . . . 186



# Liste des tableaux

1.1	Energie de formation des défauts dans TiC et ZrC obtenues selon différents modes de calcul. . . . .	29
1.2	Energie de migration des défauts dans TiC et ZrC obtenues selon différents modes de calcul. . . . .	30
1.3	Amorphisation des matériaux due aux défauts créés par chocs nucléaires en fonction de la nature des matériaux . . . . .	32
2.1	Structure électronique des différents éléments Si, Ti, Zr et C . . . . .	49
2.2	Propriétés thermiques des différents éléments Si, Ti, Zr et leurs carbures respectifs. .	50
3.1	Calculs en potentiels empiriques effectués en 2003 par J-P Crocombette (SRMP), travaux non publiés. . . . .	66
3.2	Paramètres d'irradiation calculés par SRIM [29] $R_p$ représente le parcours projeté, $\Delta R_p$ représente l'écart-type sur le parcours encore appelé $\sigma$ , les pouvoirs d'arrêt électronique $S_e$ et nucléaire $S_n$ sont indiqués pour les énergies incidentes (valeurs maximales) dès l'entrée des ions à la surface du matériau. . . . .	68
4.1	Différentes bandes D et G du carbone ou de la liaison C-C : leur appellation, leur position et l'origine de chaque bande. . . . .	125



# Bibliographie

- [1] [http://www.rte-france.com/fr/article/bilans-electriques NATIONAUX](http://www.rte-france.com/fr/article/bilans-electriques_NATIONAUX).
- [2] CEA , Systèmes nucléaires du futur, génération iv. *Clefs CEA*, (55), 2007.
- [3] U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory COMMITTEE et the GENERATION IV INTERNATIONAL FORUM , A technology roadmap for generation iv nuclear energy systems. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, (GIF-002-00), 2002.
- [4] <http://tpeverslafusionnucleaire.e-monsite.com/pages/ii-la-fusion-une-energie-propre-capable-de-repondre-a-des-besoins-croissants/c-la-fusion-thermonucleaire-un-exemple-le-projet-ITER/>.
- [5] CEA , Astrid, une option pour le nucléaire du futur. *Clefs CEA 172*, pages 12–21, Août 2012.
- [6] S. J. ZINKLE et G. S. WAS , Materials challenges in nuclear energy. *Acta Materialia*, 61:735–758, 2013.
- [7] P. YVON et F. CARRÉ , Structural materials challenges for advanced reactor systems. *Journal of Nuclear Materials*, 385:217–222, 2009.
- [8] S. SORIEUL , Effets d’irradiation dans le carbure de silicium. rapport bibliographique. *Document technique DMN*, septembre 2004.
- [9] M. LE FLEM , Advanced materials for fuel cladding in sodium fast reactors : from metals to ceramics. *matgen*, 2011.
- [10] Y. KATOH, G. VASUDEVAMURTHY, T. NOZAWA et L. SNEAD , Radiation effects in SiC for nuclear structural applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16:143–152, 2012.
- [11] D. SIMEONE et D. GOSSET , Contribution de l’étude du comportement hors et sous irradiation des composés ZrC et TiC. *Document technique DMN*, janvier 2004.

- [12] A. MOTTA , Understanding the irradiation behavior of zirconium carbide. *Report of NEUP*, 2013.
- [13] C. DICKERSON, Y. YANG et T. R. ALLEN , Defects and microstructural evolution of proton irradiated titanium carbide. *Journal of Nuclear Materials*, 424:62 – 68, 2012.
- [14] Y. YONG, C. A. DICKERSON, Swoboda H., Miller B. et T. R. ALLEN , Microstructure and mechanical properties of proton irradiated zirconium carbide. *Journal of Nuclear Materials*, 378:341–348, 2008.
- [15] CenERgy GROUP , Biso and triso particle.
- [16] I. E. PORTER, T. W. KNIGHT, M. C. DULUDE, E. ROBERTS et J. HOBBS , Design and fabrication of an advanced TRISO fuel with ZrC coating. *Nuclear Engineering and Design*, 259:180 – 186, 2013.
- [17] K. MINATO et T. OGAWA , Advanced concepts in TRISO fuel. *Comprehensive Nuclear Materials*, pages 215–236, 2012.
- [18] J. HUGUET-GARCIA, A. JANKOWIAK, S. MIRO, R. PODOR, E. MESLIN, Y. SERRUYS et J.-M. COSTANTINI , In situ E-SEM and TEM observations of the thermal annealing effects on ion-amorphized 6H-SiC single crystals and nanophased sic fibers. *physica status solidi (b)*, 252(1):149–152, 2015.
- [19] S. MIRO, J.-M. COSTANTINI, J. HUGUET-GARCIA et L. THOMÉ , Recrystallization of hexagonal silicon carbide after gold ion irradiation and thermal annealing. *Philosophical Magazine*, 94(34):3898–3913, 2014.
- [20] R. B. GREGORY, T. A. WETTEROTH, S. R. WILSON, O. W. HOLLAND et D. K. THOMAS , Effects of irradiation temperature and dose on exfoliation of h+-implanted silicon carbide. *Applied Physics Letters*, 75(17):2623–2625, 1999.
- [21] J. B. MALHERBE , Diffusion of fission products and radiation damage in SiC. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(47):473001, 2013.
- [22] J. CABRERO, F. AUDUBERT, R. PAILLER, A. KUSIAK et P. WEISBECKER , Conductivité thermique en température de carbures irradiés aux ions lourds. *Matériaux 2010*, 2010.
- [23] A. L'HOIR , Processus de création de défauts sous irradiation. *Cours, Ecole La Londe les Maures "Comprendre et utiliser les irradiations"*, 1999.
- [24] J. LINDHARD et M. SCHARFF , Energy dissipation by ions in the keV region. *Phys. Rev.*, 124:128–130, 1961.



- [25] E. RUTHERFORD , *E. Phil. Mag.*, 25:669, 1911.
- [26] W.-K. CHU, J. W. MAYER et M.-A. NICOLET , backscattering spectrometry. 1978.
- [27] J. LINDHARD, V. NIELSEN et M. SCHARFF , Approximation method in classical scattering by screened coulomb fields (notes on atomic collisions i. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 36(10), 1968.
- [28] J. LINDHARD, M. SCHARFF et H. E. SCHIOTT , Empirical relations for nuclear stopping power. *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 33(3), 1963.
- [29] J. F. ZIEGLER, J. P. BIRSACK et U. LITTMARK , Stopping and range in matter.
- [30] J. LI, D. LIAO, S. YIP, R. NAJAFABADI et L. ECKER , Force-based many-body interatomic potential for ZrC. *Journal of Applied Physics*, 93:9072–9085, 2003.
- [31] S. KIM, I. SZLUFARSKA et D. MORGAN , Ab initio study of point defect structures and energetics in ZrC. *Journal of Applied Physics*, 107:XX–YY, 2010.
- [32] R. M. HARRIS et P. D. BRISTOWE , Computer modelling of slip in TiC. *Philosophical Magazine A*, 79:705–721, 1999.
- [33] S. SARIAN et J. M. CRISCIONE , Diffusion of carbon through zirconium monocarbide. *Journal of Applied Physics*, 38:1794–1798, 1967.
- [34] S. SARIAN , Diffusion of carbon in TiC. *Journal of Applied Physics*, 39:3305–3310, 1968.
- [35] S. SARIAN , Diffusion of  $^{44}\text{Ti}$  in  $\text{TiCx}$ . *Journal of Applied Physics*, 40:3515–3520, 1969.
- [36] L. VAN BRUTZEL et J.-P. CROCOMBETTE , Classical molecular dynamics study of primary damage created by collision cascade in a ZrC matrix. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 255:141 – 145, 2007.
- [37] G. H. KINCHIN et R. S. PEASE , The displacement of atoms in solids by radiation. *Reports on Progress in Physics*, 18(1):1, 1955.
- [38] J. F. ZIEGLER, J. P. BIRSACK et U. LITTMARK , *The Stopping and Range of Ions in Solids*, volume 1. 1985.
- [39] R. DEVANATHAN et W. J. WEBER , Displacement energy surface in 3C and 6H SiC. *Journal of nuclear materials*, 278:258–265, 2000.

- [40] M. TOULEMONDE , Nanometric phase transformation of oxide materials under gev energy heavy ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 156(1-4):1–11, 1999.
- [41] R. L. FLEISCHER, P. B. PRICE et R. M. WALKER , Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged-Particle Tracks in Solids. *Journal of Applied Physics*, 36:3645–3652, 1965.
- [42] M. TOULEMONDE, C. DUFOUR et E. PAUMIER , Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors. *Phys. Rev. B*, 46:14362–14369, 1992.
- [43] A. DEBELLE, L. THOMÉ, D. DOMPOINT, A. BOULLE, F. GARRIDO, J. JAGIELSKI et D. CHAUSSENDE , Characterization and modelling of the ion-irradiation induced disorder in 6H-SiC and 3c-SiC single crystals. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43:455408, 2010.
- [44] J. F. GIBBONS , Ion implantation in semiconductorsâpart ii : Damage production and annealing. *Proceedings of the IEEE*, 60(9):1062–1096, 1972.
- [45] W.J WEBER , Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 166-167:98–106, 2000.
- [46] M. SPACZÉR, A. ALMAZOUZI, R. SCH“AUBLIN et M. VICTORIA , Cascade overlap induced amorphization and disordering in irradiated intermetallics nial and ni3al : A molecular dynamic study. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 141(1-4):349–362, 1997.
- [47] J. JAGIELSKI et L. THOMÉ , Damage accumulation in ion-irradiated ceramics. *Vacuum*, 81(10):1352 – 1356, 2007. Proceedings of the sixth International Conference on Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons (ION 2006).
- [48] J. JAGIELSKI et L. THOMÉ , Multi-step damage accumulation in irradiated crystals. *Applied Physics A*, 97(1):147–155, 2009.
- [49] J. JAGIELSKI, L. THOMÉ, M. ROMANIEC et S. MOLL , Meso and macroscopic considerations about damage accumulation processes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(16):2698 – 2700, 2009.

- [50] A. AUDREN, I. MONNET, Y. LECONTE, X. PORTIER, L. THOMÉ, M. LEVALOIS, N. HERLIN-BOIME et C. REYNAUD , Structural evolution of SiC nanostructured and conventional ceramics under irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(12-13):2806 – 2809, 2008. Radiation Effects in Insulators Proceedings of the Fourteenth International Conference on Radiation Effects in Insulators Fourteenth International Conference on Radiation Effects in Insulators.
- [51] J. JAGIELSKI et L. THOMÉ , Discontinuous character of the damage build-up in the elastic collision regime. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 166(5):367–372, 2011.
- [52] H.F. JACKSON et W.E. LEE , 2.13 - properties and characteristics of ZrC. In Rudy J.M. KONINGS, éditeur , *Comprehensive Nuclear Materials*, pages 339 – 372. Elsevier, Oxford, 2012.
- [53] L. RAMQVIST , Effect of non stoichiometry and ordering on the period of the basis structure of cubic titanium carbide. *J. Annaler*, XX:517–523, 1968.
- [54] G. V. SAMSONOV , Imperfection of carbon sublattice : effects on the properties of refractory carbides of transition metals. *Powder Metallurgy and Metal, Ceramics*, 47:13–20, 2008.
- [55] L. V. ZUEVA et A. I. GUSEV , Effect of non stoichiometry and ordering on the period of the basis structure of cubic titanium carbide. *Physics of the solid state*, 41:1032–1038, 1999.
- [56] R. E. RUNDLE , A new interpretation of interstitial compounds-metallic carbides, nitrides and oxides of composition  $mx$ . *Acta Crystallographica*, 1(4):180–187, 1948.
- [57] H. O. PIERSON , Handbook of refractory carbides and nitrides. 1996.
- [58] Y. KATOH, L. SNEAD, T. NOZAWA, S. KONDO et J. T. BUSBY , Thermophysical and mechanical properties of near-stoichiometric fiber {CVI} SiC/SiC composites after neutron irradiation at elevated temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 403:48–61, 2010.
- [59] L. SNEAD , Limits on irradiation-induced thermal conductivity and electrical resistivity in silicon carbide materials. *Journal of Nuclear Materials*, 329-333, Part A:524 – 529, 2004.
- [60] G. DAS, D. K. CHATTERJEE et H. A. LIPSITT , Electron irradiation damage in tic. *Journal of Materials Science*, 16:3283–3291, 1981.

- [61] K. HOJOU, H. OTSU, S. FURUNO, N. SASAJIMA et K. IZUI , In situ observation of damage evolution in TiC during hydrogen and deuterium ion irradiation at low temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 239:279 – 283, 1996.
- [62] K. HOJOU, H. OTSU, S. FURUNO, N. SASAJIMA et K. IZUI , Isotope effect between hydrogen and deuterium ion irradiation on titanium carbide (TiC) at low temperature. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 127-128:203 – 207, 1997.
- [63] K. HOJOU, H. OTSU, S. FURUNO, K.N. KUSHITA, N. SASAJIMA et K. IZUI , Damage evolution in TiC crystals during hydrogen and helium dual-ion beam irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 148:720 – 725, 1999.
- [64] M.L. TAUBIN , Some radiation effects in implanted ZrC, nbc, and zrn phases. *Soviet Atomic Energy*, 69:765–767, 1990.
- [65] M.L. TAUBIN, S.V. FATEEV, M.V. IVANOV et P.V. SHUTOV , Change of the physical properties of zirconium carbide in a short exposure to a neutron current. *Soviet Atomic Energy*, 70:74–76, 1991.
- [66] D. GOSSET, M. DOLLÉ, D. SIMEONE, G. BALDINOZZI et L. THOMÉ , Structural evolution of zirconium carbide under ion irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 373:123 – 129, 2008.
- [67] J. GAN, Y. YANG, C. DICKSON et T. ALLEN , Proton irradiation study of {GFR} candidate ceramics. *Journal of Nuclear Materials*, 389:317 – 325, 2009.
- [68] L. SNEAD, Y. KATOH et S. KONDO , Effects of fast neutron irradiation on zirconium carbide. *Journal of Nuclear Materials*, 399:200 – 207, 2010.
- [69] G.H. REYNOLDS, J.C. JANVIER, J.L. KAAE et J.P. MORLEVAT , Irradiation behavior of experimental fuel particles containing chemically vapor deposited zirconium carbide coatings. *Journal of Nuclear Materials*, 62:9 – 16, 1976.
- [70] C. JENSEN, M. CHIRTOC, J. S. ANTONIOW et H. BAN , In-Depth Thermal-Conductivity Profile of Ion-Irradiated Zirconium Carbide Using Scanning Thermal Microscopy. *International Journal of Thermophysics*, 34:597–608, 2013.
- [71] Y. HUANG, B.R. MAIER et T.R. ALLEN , Irradiation-induced effects of proton irradiation on zirconium carbides with different stoichiometries. *Nuclear Engineering and Design*, 277:55 – 63, 2014.

- [72] L. W. HOBBS , Topology and geometry in the irradiation-induced amorphization of insulators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 91(1-4):30–42, 1994.
- [73] Z.S. ZHENG, J.R. LIU, X.T. CUI et W.K. CHU , Cross sections for light element analysis by non-rutherford scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 118(1-4):214–218, 1996.
- [74] M. T. ROBINSON et O. S. OEN , Computer studies of the slowing down of energetic atoms in crystals. *Phys. Rev.*, 132:2385–2398, 1963.
- [75] L. NOWICKI, A. TUROS, R. RATAJCZAK, A. STONERT et F. GARRIDO , Modern analysis of ion channeling data by Monte Carlo simulations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 240(1-2):277–282, 2005.
- [76] S. MIRO, G. VELISA, L. THOMÉ, P. TROCELLIER, Y. SERRUYS, A. DEBELLE et F. GARRIDO , Monitoring by Raman spectroscopy of the damage induced in the wake of energetic ions. *Journal of Raman Spectroscopy*, 45(6):481–486, 2014.
- [77] E. MEYER , Untersuchungen über Härteprüfung und Härtebrinell methoden. *Z. Ver. deut. Ing.*, 52, 1908.
- [78] W.C. OLIVER et G.M. PHARR , An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7:1564–1583, 1992.
- [79] H. HERTZ , *Miscellaneous papers by Hertz*, volume chapter 5-6. Macmillan, miscellaneous papers, jones and schott london édition, 1896.
- [80] I. N. SNEDDON , The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *International Journal of Engineering Science*, 3(1):45–57, 1965.
- [81] P. TROUSLARD , Pyrole : A program for ion beam analysis. *Rapport CEA R-5703*, 1995.
- [82] S. SORIEUL, J.-M. COSTANTINI, L. GOSMAIN, G. CALAS, J.-J. GROB et L. THOMÉ , Study of damage in ion-irradiated  $\alpha$ -SiC by optical spectroscopy. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18:8493, 2006.
- [83] A. JANKOWIAK, C. GRYGIEL, I. MONNET, Y. SERRUYS, C. COLIN, S. MIRO, L. GELEBART, L. GOSMAIN et J.-M. COSTANTINI , Advanced SiC fiber strain

- behavior during ion beam irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 314:144 – 148, 2013.
- [84] J. HUGUET-GARCIA, A. JANKOWIAK, S. MIRO, Y. SERRUYS et J.M. COSTANTINI , Ion irradiation effects on third generation SiC fibers in elastic and inelastic energy loss regimes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 327:93–98, 2014.
- [85] G. VELISA, P. TROCELLIER, L. THOMÉ, S. VAUBAILLON, S. MIRO, Y. SERRUYS, é. BORDAS, E. MESLIN, S. MYLONAS, P.E. COULON, F. LEPRÊTRE, A. PILZ et L. BECK , Tailoring of SiC nanoprecipitates formed in si. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 307:165–170, 2013.
- [86] L. THOMÉ, A. DEBELLE, F. GARRIDO, S. MYLONAS, B. DÉCAMPS, C. BACHELET, G. SATTONNAY, S. MOLL, S. PELLEGRINO, S. MIRO, P. TROCELLIER, Y. SERRUYS, G. VELISA, C. GRYGIEL, I. MONNET, M. TOULEMONDE, P. SIMON, J. JAGIELSKI, I. JOZWIK-BIALA, L. NOWICKI, M. BEHAR, W.J. WEBER, Y. ZHANG, M. BACKMAN, K. NORDLUND et F. DJURABEKOVA , Radiation effects in nuclear materials : Role of nuclear and electronic energy losses and their synergy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 307:43–48, 2013.
- [87] L. THOMÉ, G. VELISA, A. DEBELLE, S. MIRO, F. GARRIDO, P. TROCELLIER et Y. SERRUYS , Behavior of nuclear materials irradiated with a dual ion beam. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 326:219–222, 2014.
- [88] S. PELLEGRINO, P. TROCELLIER, S. MIRO, Y. SERRUYS, E. BORDAS, H. MARTIN, N. CHAÂBANE, S. VAUBAILLON, J.P. GALLIEN et L. BECK , The JANNUS saclay facility : A new platform for materials irradiation, implantation and ion beam analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 273:213 – 217, 2012.
- [89] S. PELLEGRINO, L. THOMÉ, A. DEBELLE, S. MIRO et P. TROCELLIER , Damage production in carbide single crystals irradiated with mev heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 307:294 – 298, 2013.

- [90] S. PELLEGRINO, L. THOMÉ, A. DEBELLE, S. MIRO et P. TROCELLIER , Radiation effects in carbides : TiC and ZrC versus SiC. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 327:103 – 107, 2014.
- [91] A. NECKEL, P. RASTL, R. EIBLER, P. WEINBERGER et K. SCHWARZ , Results of self-consistent band-structure calculations for ScN, ScO, TiC, TiN, TiO, VC, VN and VO. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 9(4):579, 1975.
- [92] Z. DRIDI, B. BOUHAFS, P. RUTERANA et H. AOURAG , First-principles calculations of vacancy effects on structural and electronic properties of  $\text{TiC}_x$  and  $\text{TiN}_x$ . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(43):10237, 2002.
- [93] P. T JOCHYM et K. PARLINSKI , Ab initio lattice dynamics and elastic constants of ZrC. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 15(2):265–268, 2000.
- [94] L. ZENGTAO, H. HAIQUAN, W. CHENG, C. SHOUXIN, Z. GUIQING et F. WENXIA , First-principles study of structural stability, electronic and elastic properties of ZrC compounds. *Physica B Condensed Matter*, 406(14):2750–2754, 2011.
- [95] V.A. GUBANOV, A.L. IVANOVSKY et V.P. ZHUKOV , *Electronic Structure of Refractory Carbides and Nitrides*. Cambridge University Press, 1994.
- [96] V.P. ZHUKOV, V.A. GUBANOV, O. JEPSEN, N.E. CHRISTENSEN et O.K. ANDERSEN , Calculated energy-band structures and chemical bonding in titanium and vanadium carbides, nitrides and oxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49(7):841–849, 1988.
- [97] X. X. NGUYEN, A.A. MARADUDIN et R.A. COLDWELL-HORSEFALL , Impurity induced first order raman scattering of light by alkali-halide crystals. *J. Phys. France*, 26(11):717–735, 1965.
- [98] L. PINTSCHOVIOUS, W. REICHARDT et B. SCHEERER , Lattice dynamics of TiC. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 11(8):1557, 1978.
- [99] H. WIPF, M. V. KLEIN et W. S. WILLIAMS , Vacancy-induced and two-phonon raman scattering in  $\text{ZrC}_x$ ,  $\text{NbC}_x$ ,  $\text{HfC}_x$ , and  $\text{TaC}_x$ . *Physica Status Solidi (b)*, 108:489–500, 1981.
- [100] M. V. KLEIN, John A. HOLY et W. S. WILLIAMS , Raman scattering induced by carbon vacancies in  $\text{TiC}_x$ . *Phys. Rev. B*, 17:1546–1556, 1978.

- [101] B. H. LOHSE, A. CALKA et D. WEXLER , Raman spectroscopy as a tool to study TiC formation during controlled ball milling. *Journal of Applied Physics*, 97:114912, 2005.
- [102] L. ZHANG et R. V. KOKA , A study on the oxidation and carbon diffusion of TiC in alumina-titanium carbide ceramics using {XPS} and raman spectroscopy. *Materials Chemistry and Physics*, 57:23 – 32, 1998.
- [103] A. SADEZKY, H. MUCKENHUBER, H. GROTHE, R. NIESSNER et U. PÖSCHL , Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials : spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8):1731–1742, 2005.
- [104] C. ANG, T. WILLIAMS, A. SEEGER, H. WANG et Y.-B. CHENG , Synthesis and evolution of zirconium carbide via sol-gel route : Features of nanoparticle oxide-carbon reactions. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(4):1099–1106, 2013.
- [105] J.-M. COSTANTINI, F. COUVREUR, J.-P. SALVETAT et S. BOUFFARD , Micro-Raman study of the carbonization of polyimide induced by swift heavy ion irradiations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 194(2):132–140, 2002.
- [106] O. A. MASLOVA, M. R. AMMAR, G. GUIMBRETIERE, J.-N. ROUZAUD et P. SIMON , Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by raman spectroscopy. *Physical Review B*, 86(13):134205, 2012.
- [107] S. SHIMADA, M. YOSHIMATSU, M. INAGAKI et S. OTANI , Formation and characterization of carbon at the ZrC/ZrO<sub>2</sub> interface by oxidation of ZrC single crystals. *Carbon*, 36:1125 – 1131, 1998.
- [108] K. TAMURA, T. OGAWA et K. FUKUDA , The oxidation behavior of ZrC coating and powder studied by laser raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, 175(3):266–269, 1990.
- [109] A. AUDREN, I. MONNET, D. GOSSET, Y. LECONTE, X. PORTIER, L. THOMÉ, F. GARRIDO, A. BENYAGOUR, M. LEVALLOIS, N. HERLIN-BOIME et C. REYNAUD , Effects of electronic and nuclear interactions in SiC. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(6):976–979, 2009.
- [110] A. BENYAGOUR et A. AUDREN , Study of the damage produced in silicon carbide by high energy heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*



- Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(8-9):1255–1258, 2009.
- [111] L. THOMÉ, A. DEBELLE, F. GARRIDO, P. TROCELLIER, Y. SERRUYS, G. VELISA et S. MIRO , Combined effects of nuclear and electronic energy losses in solids irradiated with a dual-ion beam. *Applied Physics Letters*, 102:141906, 2013.
- [112] W. J. WEBER, D. M. DUFFY, L. THOMÉ et Y. ZHANG , The role of electronic energy loss in ion beam modification of materials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 19(1):1–11, 2015.
- [113] A. DEBELLE, M. BACKMAN, L. THOMÉ, K. NORDLUND, F. DJURABEKOVA, W.J. WEBER, I. MONNET, O.H. PAKARINEN, F. GARRIDO et F. PAUMIER , Swift heavy ion induced recrystallization in cubic silicon carbide : New insights from designed experiments and {MD} simulations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 326:326–331, 2014. 17th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI).
- [114] W. JIANG, W. J. WEBER, J. LIAN et N. M. KALKHORAN , Disorder accumulation and recovery in gold-ion irradiated 3c-sic. *Journal of Applied Physics*, 105(1): 013529, 2009.
- [115] S. MOLL, A. DEBELLE, L. THOMÉ, G. SATTONNAY, J. JAGIELSKI et F. GARRIDO , Effect of temperature on the behavior of ion-irradiated cubic zirconia. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 286(0):169–172, 2012.
- [116] S. MOLL, L. THOMÉ, G. SATTONNAY, A. DEBELLE, F. GARRIDO, L. VINCENT et J. JAGIELSKI , Multistep damage evolution process in cubic zirconia irradiated with MeV ions. *Journal of Applied Physics*, 106(7):073509, 2009.
- [117] A. DEBELLE, J. CHANNAGIRI, L. THOMÉ, B. DÉCAMPS, A. BOULLE, S. MOLL, F. GARRIDO, M. BEHAR et J. JAGIELSKI , Comprehensive study of the effect of the irradiation temperature on the behavior of cubic zirconia. *Journal of Applied Physics*, 115(18):183504, 2014.
- [118] S. MOLL, Y. ZHANG, A. DEBELLE, L. THOMÉ, J.P. CROCOMBETTE, Z. ZI-HUA, J. JAGIELSKI et W.J. WEBER , Damage processes in MgO irradiated with medium-energy heavy ions. *Acta Materialia*, 88(0):314–322, 2015.
- [119] T. NGUYEN, F. GARRIDO, A. DEBELLE, S. MYLONAS, L. NOWICKI, L. THOMÉ, J. BOURÇOIS et J. MOEYAERT , Radiation damage in urania crystals implanted

- with low-energy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 326(0):264–268, 2014. 17th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI).
- [120] T. JOURDAN, G. BENCTEUX et G. ADJANOR , Efficient simulation of kinetics of radiation induced defects : A cluster dynamics approach. *Journal of Nuclear Materials*, 444(1-3):298–313, 2014.
- [121] M.-J. ZHENG, I. SZLUFARSKA et D. MORGAN , Defect kinetics and resistance to amorphization in zirconium carbide. *Journal of Nuclear Materials*, 457(0):343–351, 2015.
- [122] J. CHANNAGIRI, A. BOULLE et A. DEBELLE , Diffuse x-ray scattering from ion-irradiated materials : a parallel-computing approach. *Journal of Applied Crystallography*, 48(1):252–261, 2015.
- [123] J. JAGIELSKI, L. THOMÉ, Y. ZHANG, C.M. WANG, A. TUROS, L. NOWICKI, K. PAGOWSKA et I. JOZWIK , Defect studies in ion irradiated AlGaIn. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11-12):2056–2059, 2010. 19th International Conference on Ion Beam Analysis.
- [124] P. JOZWIK, N. SATHISH, L. NOWICKI, J. JAGIELSKI, A. TUROS, L. KOVARIK et B. AREY , Monte Carlo simulations of backscattering process in dislocation-containing SrTiO<sub>3</sub> single crystal. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 326:234–237, 2014.
- [125] M. KILO, R. A. JACKSON et G. BORCHARDT , Computer modelling of ion migration in zirconia. *Philosophical Magazine*, 83(29):3309–3325, 2003.